



Уральский  
федеральный  
университет

имени первого Президента  
России Б.Н.Ельцина

Физико-  
технологический  
институт

# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ОЧИСТКИ ВОДЫ

Учебное пособие

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина

# **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ОЧИСТКИ ВОДЫ**

Учебное пособие

Рекомендовано методическим советом УрФУ  
для студентов, обучающихся по направлениям подготовки  
270800 — Строительство,  
18.03.01 — Химическая технология

Екатеринбург  
Издательство Уральского университета  
2016

УДК 628.16.08 (075.8)

ББК 38.761.104 я73

Ф50

Авторы:

А. Ф. Никифоров, А. С. Кутергин, И. Н. Липунов, И. Г. Первова,  
В. С. Семенищев

Рецензенты:

**И. И. Гаврилин**, канд. биол. наук, проф. кафедры «Техносферная безопасность» Уральского государственного университета путей сообщения;  
**А. Н. Попов**, д-р техн. наук, проф., заведующий лабораторией ФГУП РосНИИВХ

Научный редактор — д-р техн. наук, проф. **А. Л. Смирнов**

**Физико-химические основы процессов очистки воды** : учебное пособие / А. Ф. Никифоров, А. С. Кутергин, И. Н. Липунов, И. Г. Первова, В. С. Семенищев. — Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2016. — 164 с.

ISBN 978-5-7996-1618-2

Представлены данные о составе, строении и структуре воды, ее физические и химические характеристики. С использованием последних достижений химии и физики изложены сведения о природе, свойствах воды и водных растворов. Рассмотрены энергетика и кинетика химических реакций. Материал пособия является физико-химической основой процессов очистки природных и сточных вод. Приведены примеры решения задач, в том числе и в сфере водоочистки, при этом как в тексте, так и в четырех приложениях пособия представлены необходимые для расчетов справочные данные.

Пособие предназначено для студентов, обучающихся по направлениям подготовки 270800 — Строительство и 18.03.01 — Химическая технология, а также может быть полезно специалистам, занимающимся проблемами охраны водных ресурсов.

Библиогр.: 20 назв. Табл. 3. Рис. 35.

УДК 628.16.08 (075.8)

ББК 38.761.104 я73

ISBN 978-5-7996-1618-2

© Уральский федеральный  
университет, 2016

---

---

# ВВЕДЕНИЕ

**П**онятие очистки воды неразрывно связано с ее качеством. Качество воды природных источников обычно не удовлетворяет требованиям потребителей, поэтому при водоподготовке воду предварительно очищают от посторонних примесей. В процессе использования воды потребителями она загрязняется. Дальнейшее ее потребление или сброс обратно в природный водоем становятся невозможными. Такая сточная вода подлежит очистке путем удаления из нее нежелательных примесей. В процессе очистки вода переводится из одного, менее качественного состояния, в другое, более качественное, при котором становятся возможными варианты как повторного использования воды потребителями, так и ее сброс в природный источник.

Воду очищают специальными методами. Под методом очистки понимают совокупность характерных для него процессов удаления примесей и способов их осуществления. Универсальная классификация методов очистки до сих пор отсутствует. При классификации методов в качестве отправной точки, как правило, берут принадлежность метода к той или иной области науки, в рамках которой он сформировался: химические и физические методы.

Рассмотрим классификацию методов очистки по признаку гетерогенности или гомогенности водных систем. В основе методов очистки гетерогенных систем обычно лежат такие физические свойства веществ, как плотность и размер частиц: фильтрация, седиментация, центрифугирование, макрофлотация. При очистке гомогенных водных систем важнейшую роль играют химические свойства веществ, носителями которых являются атомы или молекулы: ультрацентрифугирование, ультрафильтрация, обратный осмос и микрофлотация. Классификация методов очистки по признаку гетерогенности и гомогенности систем достаточно условна. Так, центрифугирование и фильтрация являются физическими метода-

ми очистки, а ультрацентрифугирование и ультрафильтрацию относят к химическим методами.

В современных условиях, когда грани между естественными науками становятся условными, деление методов очистки на химические и физические малоинформативно. Действительно, природные и сточные воды характеризуются одновременно физическими и химическими свойствами (объем, давление, температура, химический состав и т. д.). Большинство методов очистки следует рассматривать с междисциплинарной позиции, поскольку в их основе лежат физико-химические процессы: фазовые переходы, растворимость, адсорбционные и диффузионные процессы, осмотические явления, тепловые эффекты, седиментационная устойчивость и т. д.

Рассмотрим более информативную классификацию методов очистки по признаку фазового перехода. Фазовый переход является важнейшим физико-химическим процессом. Он характеризуется скачкообразным изменением свойств вещества: теплоемкости, объема, внутренней энергии, энтропии и т. д. Методы очистки основаны: на образовании выделяемым веществом новой фазы (дистилляция, ректификация, осаждение, электроосаждение, вымораживание, кристаллизация); на различиях в распределении веществ между фазами (экстракция, соосаждение, сорбция, ионный обмен, флотация); на различиях в массопереносе, проявляющихся при переходе вещества из одной фазы в другую через разделяющую их третью фазу (мембранные методы очистки); на механизмах внутрифазного переноса под действием физических полей (электрохимические методы очистки).

Данный пример показывает, что большинство методов очистки имеет физико-химическую основу. Физическая химия как научное направление, сформировавшееся на стыке химии и физики, исследует и объясняет химические явления и процессы на основе общих принципов и методов физики. Плодотворность применения данного подхода не вызывает сомнений. Практика показывает, что на базе физико-химических представлений разработаны и внедрены в практику многие эффективные методы очистки, например электрохимические, мембранные и сорбционные процессы.

Задача настоящего учебного пособия состоит в формировании у студентов углубленных знаний в области теории физико-химических процессов очистки воды. В учебном пособии представленный материал разделен на три взаимосвязанные части. В первой части раскрыта сущность физических и химических свойств воды. Во второй части приведены данные по физикохимии водных растворов. Подчеркнута взаимосвязь свойств растворов с процессами очистки. В третьей, заключительной части, рассмотрены энергетические и кинетические аспекты процессов очистки воды, в том числе критерий самопроизвольного протекания процессов очистки.

---

# ФИЗИКОХИМИЯ ВОДЫ

---

## 1.1. Общие сведения о воде

---

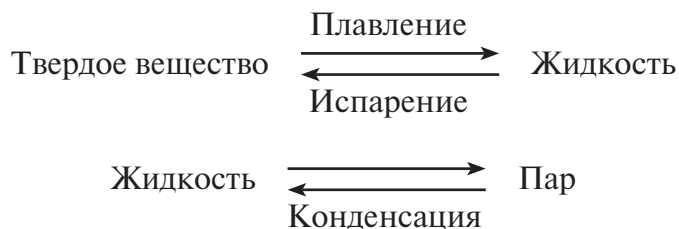
### 1.1.1. Фазовое равновесие

**А**бсолютно чистой воды в природе нет. Вода постоянно соприкасается со всевозможными твердыми, жидкими и газообразными веществами. Благодаря их растворению, природные и сточные воды обычно представляют собой сложные многофазные многокомпонентные системы, содержащие целый ряд минеральных соединений и органических веществ, в том числе загрязнителей естественного и искусственного происхождения.

*Системой* называется совокупность находящихся во взаимодействии веществ или частиц, мысленно или фактически обособленная от окружающей среды. Все, что находится вне системы, называется внешней средой. Различают гомогенные и гетерогенные системы. Гомогенные системы состоят из одной фазы, гетерогенные системы — из двух или более фаз.

*Фаза* — это часть системы, однородная во всех ее точках по химическому составу и свойствам и отделенная от других фаз системы поверхностью раздела. Например, смесь газов образует одну фазу, так как газы смешиваются во всех отношениях. Ненасыщенный раствор соли сам по себе образует одну фазу, но система из такого раствора и пара над ним состоит из двух фаз. Если, кроме того, раствор насыщен и присутствует избыток твердого насыщенного вещества, то система состоит из трех фаз.

Равновесие перехода вещества из одной фазы в другую без изменения химического состава называется *фазовым равновесием*. Фазовое равновесие является динамическим равновесием. Скорость прямого процесса равна скорости обратного процесса. Примерами фазового равновесия могут служить следующие процессы:



Поскольку в состав системы входят вещества и частицы, способные к химическому взаимодействию, то системы, к которым можно отнести природные и сточные воды, являются химическими системами. Химическая система характеризуется определенными параметрами состояния или числом изменяющихся внешних факторов. К параметрам системы относят температуру, давление, концентрацию, объем, массу, магнитные, электромагнитные, гравитационные и световые поля. Остановимся на трех важнейших параметрах системы: температуре, давлении и концентрации.

**Температура.** В научных исследованиях и на практике используют абсолютную шкалу температур и шкалу температур по Цельсию. Единицей измерения абсолютной шкалы температур служит кельвин (К). В этой шкале точка 0 К называется абсолютным нулем. Единицей измерения в шкале Цельсия является градус Цельсия, °С. Нуль по Цельсию равен 273,15 К. Хотя абсолютный нуль недостижим, в лабораториях получены температуры, отличающиеся от нуля кельвина на 0,001 К. Сравнение свойств различных веществ необходимо проводить при какой-то одной (стандартной) температуре. За стандартную принята температура 273 К (0 °С).

**Давление.** В качестве единицы давления раньше служила атмосфера (атм) и высота ртутного столба в миллиметрах (мм рт. ст.), 1 атм = 760 мм рт. ст. Эти единицы до сих пор используются в повседневной жизни. В Международной системе (СИ) единицей измерения давления является паскаль (Па), или  $1 \text{ н/м}^2$ , где н — сила в один ньютон, 1 атм = 101325 Па = 101,325 кПа. Международный Союз чистой

и прикладной химии (ИЮПАК) рекомендует считать в качестве стандартного давление, равное 100 кПа.

**Концентрация.** Отношение количества или массы вещества, содержащегося в системе, к объему или массе этой системы называется концентрацией. Известно несколько способов выражения концентрации. Наиболее распространенные в практике очистки природных и сточных вод способы выражения концентрации вещества более подробно будут рассмотрены ниже. Здесь остановимся на одном способе. Молярная концентрация вещества — отношение количества вещества (в молях), содержащегося в системе, к объему этой системы. Единица измерения молярной концентрации моль на кубический метр (дольная производная в СИ — моль на литр). Следует отметить, что химия изучает взаимодействие частиц веществ, находящихся в различных физических состояниях. Число этих частиц достигает астрономических величин. Например, если в каком-то сосуде содержится 0,1 моль вещества, то число частиц составляет  $6 \cdot 10^{22}$ . Причем это не просто частицы, а система частиц.

Как уже было отмечено ранее, природные и сточные воды относят к многокомпонентным системам. Числом независимых компонентов называется наименьшее число разных сортов молекул, из которых может быть построена данная система. Например, для того, чтобы приготовить водный раствор соли, нужно иметь обе составные части: соль и воду. Из тех же двух компонентов могут быть получены обе соприкасающиеся с раствором фазы: его пар и осадок насыщенной соли.

В растворе KCl в воде присутствуют разные ионы и молекулы, например  $K^+$ ,  $Cl^-$ ,  $H^+$ ,  $OH^-$ ,  $H_2O$ ,  $(H_2O)_2$  и др. Тем не менее раствор остается двухкомпонентной системой, так как все эти ионы и молекулы в любой возможной комбинации можно получить из тех же двух компонентов  $KCl + H_2O$ . Для получения произвольной смеси  $CaCO_3 + CaO + CO_2$  необходимо иметь лишь два компонента CaO и  $CO_2$  или  $CaCO_3$  и  $CO_2$ , или, наконец,  $CaCO_3$  и CaO, так как из соответствующих их количеств можно получить путем диссоциации или воссоединения смесь любого заданного состава. Если CaO и  $CO_2$  образовались в результате диссоциации карбоната и не добавляются извне, то указанная система состоит лишь из одного компонента, ее всегда можно получить из одних лишь молекул карбоната.

Указанные примеры разъясняют понятие числа компонентов, правильно определить которое несложно для простых систем, но иногда



довольно нелегко для сложных. В сложных системах может оказать помощь следующий алгебраический способ определения: число компонентов равно разности числа всех реально присутствующих родов молекул и числа связывающих их уравнений. Например,  $\text{CaCO}_3 + \text{CaO} + \text{CO}_2$  состоит из трех сортов молекул, но они связаны уравнением реакции  $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$ , так что число компонентов равно двум. Если продукты диссоциации не добавлены извне, то появляется второе стехиометрическое уравнение равенства числа молей  $\text{CaO}$  и  $\text{CO}_2$  и число компонентов уменьшается до одного.

Числом термодинамических степеней свободы (вариантностью системы) называется число независимых параметров состояния фаз равновесной системы, произвольное изменение которых в определенных пределах не влияет на количественный и качественный фазовый состав системы, то есть на число и вид фаз.

Например, химически однородный идеальный газ имеет три термодинамических параметра: температуру, объем, давление. Но из них лишь два (любая пара) независимы, так как уравнение состояния связывает их с третьим. Если температура и давление выбраны произвольно, то объем этим уже предопределен. Так ненасыщенный раствор соли имеет три степени свободы. Он может иметь произвольные температуру, давление и концентрацию. Однако если раствор насыщен и выпадает твердая соль, то число степеней свободы уменьшается до двух.

Правило фаз Гиббса имеет следующую формулировку: число термодинамических степеней свободы ( $C$ ) равновесной системы определяется как разность числа независимых компонентов системы ( $K$ ) и числа фаз ( $\Phi$ ) плюс число внешних параметров ( $n$ ), влияющих на равновесие. Математически оно записывается в виде простого соотношения

$$C = K - \Phi + n. \quad (1)$$

Если пренебречь влиянием внешних полей на равновесие, то  $n = 2$  (давление и температура), в этом случае

$$C = K - \Phi + 2. \quad (2)$$

Физический смысл правила фаз Гиббса: вариантность системы ( $C$ ) выводится как разность между числом независимых термодинамических параметров состояния и числом связывающих их независимых уравнений. Из линейной алгебры известно, что при равенстве числа уравнений и числа независимых переменных система имеет единствен-

ное решение, что отвечает инвариантной термодинамической системе ( $C = 0$ ). Если число независимых переменных на единицу превышает число уравнений, то одна переменная (при постоянных значениях других) может принимать любые значения (в термодинамике в определенных пределах), что соответствует моновариантной системе ( $C = 1$ ).

Вариантность системы увеличивается с ростом числа компонентов и уменьшается с увеличением числа фаз. Так как величина ( $C$ ) не может быть отрицательной, то число фаз в системе не превышает величины  $K + 2$ .

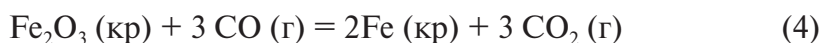
Правило фаз Гиббса принадлежит к общим законам гетерогенного равновесия и имеет важное практическое значение. Оно позволяет рассчитать вариантность системы, то есть число термодинамических степеней свободы или число независимых параметров системы, произвольное изменение которых не влияет на количественный и качественный фазовый состав системы. Например, в практике очистки природных и сточных вод загрязняющие примеси часто переводят из водной фазы в твердое или газообразное состояние. При этом важно знать, какие внешние факторы можно изменять, чтобы в процессе обработки воды, сохраняя вид и число фаз, получить максимальный эффект очистки.

**Пример 1.** Рассчитаем число термодинамических степеней свободы для системы



Данная система является двухфазной ( $\Phi = 2$ ) и четырехкомпонентной ( $K = 4$ ). Система состоит из однородной во всех ее точках по химическому составу водной фазы и кристаллической фазы. Фазы отделены друг от друга поверхностью раздела. Система включает четыре разных сорта молекул, поэтому ее следует считать четырехкомпонентной. Уравнений, связывающих различные сорта молекул, в данной системе нет. Таким образом, по правилу фаз Гиббса  $C = K - \Phi + 2 = 4 - 2 + 2 = 4$  — система четырехвариантна. В данной системе можно одновременно в определенных пределах менять не только внешние факторы (температуру и давление), но и концентрации исходных веществ  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . При этом не произойдет исчезновение прежних фаз и образование новых. Изменяя четыре параметра системы, можно подобрать оптимальные условия процесса выделения кальция в твердую фазу, при которых эффект очистки воды от этой примеси будет максимальным.

**Пример 2.** Рассчитаем число термодинамических степеней свободы для системы



Данная система является трехфазной ( $\Phi = 3$ ) и трехкомпонентной ( $K = 3$ ). Она состоит из двух твердых (кристаллических) и одной газообразной фаз. Система включает четыре различных сорта молекул. Однако равновесные парциальные давления газов  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$  связаны уравнением  $P_{\text{CO}_2}^3 / P_{\text{CO}}^3 = f(T)$ . Следовательно, количество компонентов в данной системе на единицу меньше, чем число различных сортов молекул, и равно трем. По правилу фаз Гиббса  $C = K - \Phi + 2 = 3 - 3 + 2 = 2$  — система дивариантна. Из внешних факторов произвольно можно изменить в определенных пределах, оставаясь в рамках прежнего количественного и качественного фазового состава, одновременно температуру и давление.

Если число внешних факторов, влияющих на фазовое равновесие, равно двум (температура и давление), то правило фаз Гиббса в применении к однокомпонентной системе ( $K = 1$ ) выражается уравнением

$$C = 3 - \Phi. \quad (5)$$

Таким образом, в однокомпонентных системах невозможно существование более чем трех фаз в состоянии равновесия. Это фазовое состояние наблюдается в тройной точке, в которой число степеней свободы равно нулю (давление и температура для данного вещества строго зафиксированы).

Однокомпонентная система может быть описана уравнением  $f(P, V, T) = 0$ . Если по трем координатным осям отложить значения давления, температуры и объема, то образуется пространственная диаграмма, которую называют фазовой диаграммой, или диаграммой состояния. В связи со сложностью трехмерного изображения на практике применяют плоские диаграммы состояния, образующиеся при сечении пространственной диаграммы плоскостями  $P = \text{const}$ ,  $V = \text{const}$  или  $T = \text{const}$ .

Рассмотрим фазовую диаграмму состояния воды в координатах  $T - P$  (рис. 1). Она разделена линиями АО, ВО и СО на три области существования индивидуальных фаз: твердой (АОВ), жидкой (ВОС) и газообразной (АОС). Из рис. 1 видно, что твердому состоянию веще-

ства благоприятствуют низкая температура и высокое давление, а газообразному состоянию — высокая температура и низкое давление. В любой из областей АОВ, ВОС и АОС система однофазна, следовательно, она дивариантна ( $C = 3 - 1 = 2$ ). В таких системах можно одновременно произвольно изменить и температуру, и давление без исчезновения старых и образования новых фаз.

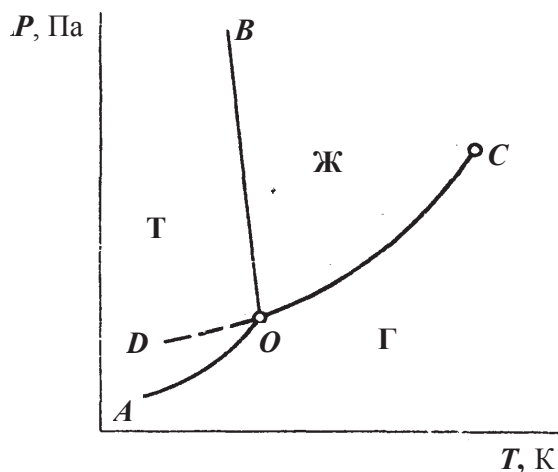


Рис. 1. Фазовая диаграмма воды (в области малых давлений)

Линия АО отвечает термодинамическому равновесию в системе  $\text{H}_2\text{O}(\text{кр}) = \text{H}_2\text{O}(\text{г})$  (то есть лед — пары воды) и называется линией сублимации (возгонки); линия ВО описывает равновесие  $\text{H}_2\text{O}(\text{кр}) = \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$  (между льдом и жидкой водой), она соответствует линии плавления; кривая СО — линия испарения для равновесия  $\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = \text{H}_2\text{O}(\text{г})$  (между жидкой водой и парами воды). Фигуративные точки, принадлежащие любой из этих трех кривых, описывают состояния двухфазных моновариантных систем ( $C = 3 - 2 = 1$ ). Это означает, что в данных системах можно произвольно изменить только один параметр (либо давление, либо температуру). Для сохранения прежнего количественного и качественного фазового состава второй параметр должен измениться строго определенным образом, чтобы точка оставалась на линии раздела фаз.

Точка С называется критической. Она описывает такое состояние двухфазной системы  $\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = \text{H}_2\text{O}(\text{г})$ , при котором исчезает различие в свойствах жидкой и газообразной воды, что приводит к уменьшению

числа термодинамических степеней свободы в этой точке на единицу. Система становится условно инвариантной ( $C_{\text{усл}} = 3 - 2 - 1 = 0$ ). Критические параметры (температура и давление) для индивидуального вещества имеют строго определенные значения: для воды  $T_{\text{кр}} = 647,4 \text{ К}$  ( $t_{\text{кр}} = 374,2 \text{ }^\circ\text{C}$ ),  $P_{\text{кр}} = 221,2 \times 10^5 \text{ Па} = 218,3 \text{ атм}$ .

В тройной точке О система инвариантна ( $C = 3 - 3 = 0$ ), что характеризуется фиксированными значениями давления и температуры. Точка О для воды имеет следующие координаты:  $T = 273,16 \text{ К}$ ;  $P = 610,5 \text{ Па}$ . Пунктирная линия  $DO$  отвечает метастабильному равновесию между переохлажденной водой и паром. Существование кристалла в перегретом состоянии невозможно, так как при температуре плавления происходит разрушение кристаллической решетки, поэтому на рис. 1 нет продолжения линии возгонки  $AO$  дальше тройной точки.

### 1.1.2. Состав и строение

С термодинамической точки зрения вода является устойчивым соединением водорода с кислородом. Водород и кислород являются «антагонистами». Водород стремится отдать свой единственный электрон орбитальной оболочки, а кислород стремится заполучить два электрона, поэтому химическую формулу молекулы воды можно представить как  $\text{H}_2\text{O}$ . Можно сказать, что в ней два атома водорода и один атом кислорода нашли друг друга.

Атом водорода состоит из протона, который находится в ядре, и электрона, расположенного на электронной оболочке (орбите). Соответственно протон имеет положительный заряд, а электрон заряжен отрицательно. В ядре атома водорода может находиться несколько нейтральных частиц — нейтронов, что обуславливает существование ряда изотопов данного элемента. Изотопы являются атомами одного и того же элемента, ядра которых содержат одинаковое число протонов, но разное число нейтронов. Изотопы имеют разные атомные массы, обладают одними и теми же химическими свойствами, но различаются по своим физическим свойствам, в частности, устойчивостью и распространенностью.

Существуют устойчивые (стабильные) и неустойчивые (радиоактивные) изотопы. Водород имеет три изотопа: протий  ${}^1_1\text{H}$  (H), дейтерий  ${}^2_1\text{H}$  (D) и тритий  ${}^3_1\text{H}$  (T). Массовое число, обозначаемое верхним

индексом, характеризует количество нуклонов (протонов и нейтронов) в ядре. У протия в ядре один протон, у дейтерия — один протон и один нейтрон, у трития — один протон и два нейтрона. Нижний индекс соответствует числу протонов в ядре атома и определяет его место в периодической системе Д. И. Менделеева. В природной воде протий и дейтерий содержатся в соотношении 6800:1. Следует отметить, что в отличие от стабильных изотопов протия и дейтерия изотоп трития неустойчив и подвержен радиоактивному распаду. Положительный заряд ядра атома водорода равен отрицательному заряду орбитального электрона. Вместе с тем, атом водорода способен отдавать единственный электрон и становится положительно заряженным ионом.

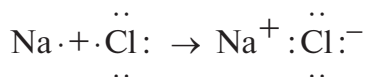
Кроме атомов водорода, в состав молекул воды входят атомы кислорода. Известны три стабильных изотопа кислорода:  $^{16}_8\text{O}$ ,  $^{17}_8\text{O}$ ,  $^{18}_8\text{O}$  и три радиоактивных изотопа кислорода:  $^{14}_8\text{O}$ ,  $^{15}_8\text{O}$ ,  $^{19}_8\text{O}$ . Среднее содержание стабильных изотопов кислорода составляет 99,759; 0,037 и 0,204 % соответственно от общего числа атомов кислорода на Земле. Количество радиоактивных изотопов кислорода в составе молекул воды ничтожно мало. Изотопы кислорода различаются количеством нейтральных частиц (нейтронов), входящих в состав ядра, при этом количество протонов в ядре одинаково и равно восьми.

Большое разнообразие изотопного состава водорода и кислорода определяет существование 36 изотопных разновидностей воды. Девять из них включают только стабильные изотопы и составляют основное содержание природной воды. Перечислим важнейшие из них:  $^1\text{H}_2$   $^{16}\text{O}$ ,  $^1\text{H}_2$   $^{18}\text{O}$ ,  $^1\text{H}_2$   $^{17}\text{O}$ .

Согласно теории валентности Льюиса, электроны в молекуле связаны с атомами и химическая связь осуществляется двумя электронами. Важная роль в этой теории отводится правилу октета: в большинстве молекул вокруг каждого атома должно находиться восемь электронов или четыре пары, одни из которых могут принадлежать данному атому (быть неподеленными), а другие — быть общими для двух атомов, то есть участвовать в образовании химической связи. Наглядное изображение молекул, в которых электроны неподеленных и общих пар указываются точками вокруг символа элемента, называют электронными формулами Льюиса.

По Льюису, при образовании ионной связи каждый атом в молекуле приобретает октет электронов. В соответствии с этим правилом неспаренный электрон атома натрия в молекуле NaCl переходит к ато-

му хлора и атом натрия приобретает положительный заряд. Атом хлора, имея также один неспаренный электрон, присоединяет электрон от атома натрия и приобретает отрицательный заряд. Между противоположно заряженными частицами действует сила электростатического притяжения и возникает ионная химическая связь

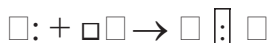


В случае образования ковалентной связи атомы в молекуле также стремятся приобрести устойчивую электронную конфигурацию путем обобществления электронов. При образовании связи в молекуле  $\text{H}_2$  общая пара равномерно распределена между атомами



Характер связи в большинстве химических соединений, в том числе и воде, является промежуточным между ионной и ковалентной. Для описания степени равномерности обобществления электронов используется понятие «полярность связи»: если обобществленные электроны равномерно распределяются между атомами, то они образуют неполярную связь; если один из атомов притягивает обобществляемые электроны сильнее, чем другой, между ними образуется полярная ковалентная связь.

Помимо перечисленных типов связей, также существует характерная для комплексных соединений донорно-акцепторная связь, возникновение которой в теории Льюиса объясняется взаимодействием атома А, имеющего неподеленную пару электронов с атомом В, имеющим свободную орбиталь ( $\square$ ):



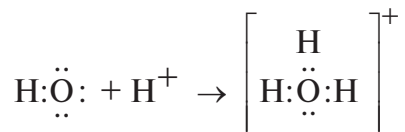
Модели Льюиса графически просты и во многих случаях проясняют понятие валентности. Формулы Льюиса для молекулы воды имеют вид

— без использования валентного штриха  $\text{H} : \underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}} : \text{H}$  ( $\text{H} : \text{O} : \text{H}$ );

— с использованием валентного штриха  $\text{H} - \underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}} - \text{H}$  ( $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ ).



В молекуле воды Н—О—Н атом кислорода имеет две неподеленные электронные пары. Они могут быть поделены с атомом, которому они необходимы, чтобы завершить свою электронную оболочку. У протона Н<sup>+</sup> есть пустая орбиталь. Принимая электронную пару от кислорода, протон заполняет эту орбиталь:



В результате образуется ион оксония Н<sub>3</sub>О<sup>+</sup>. Положительный заряд, принесенный протоном, распределяется по всему иону.

Молекула воды в равновесном состоянии может быть представлена в виде равнобедренного треугольника, в вершине которого располагается атом кислорода, а в основании — два атома водорода (рис. 2). При этом обе связи О — Н в изолированной молекуле равноценны. Средняя энергия разрыва связи равна 459 кДж/моль. Тупой угол при атоме кислорода в вершине равнобедренного треугольника равен 104,5°.

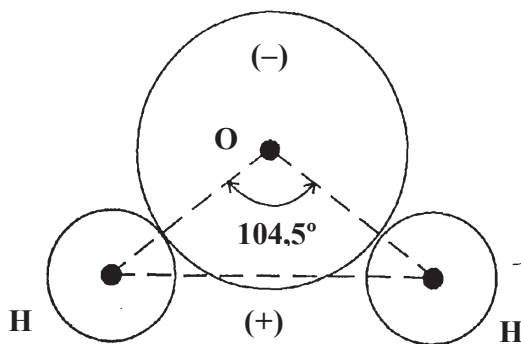


Рис. 2. Молекула воды

Равновесное состояние молекулы воды является гипотетическим, отвечающим отсутствию колебательных и вращательных движений при  $T = 0$  К. Угол Н — О — Н и межъядерные расстояния Н — Н, О — Н являются функцией фазового состояния воды (табл. 1). Они достигают минимума и максимума для пара и льда соответственно. Диаметр молекулы льда равен 0,276 нм.

В реальных условиях молекула воды испытывает колебательные и вращательные движения, обусловленные взаимодействием с други-



ми молекулами, изменением температуры и т. д. Это приводит к новым межъядерным характеристикам, отличающимся от их равновесных значений.

С точки зрения квантовой химии молекула воды может быть рассмотрена как система, состоящая из ядер и электронов. Сила, действующая на отдельное ядро в молекуле, представляет собой суммарный результат проявления классических сил кулоновского отталкивания со стороны других ядер и сил притяжения со стороны непрерывно распределенного в пространстве вокруг ядер электронного облака. Электроны занимают трехмерную область в пространстве вокруг ядра, называемую атомной орбиталью ( $s$ -,  $p$ -,  $d$ -,  $f$ -орбитали).

Таблица 1

**Влияние фазового состояния воды на межъядерные характеристики ее молекулы**

Фазовое состояние воды	Расстояние Н—Н, нм	Расстояние Н—О, нм	Угол Н—О—Н
Пар	0,151	0,096	104 °27
Вода	0,153	0,097	104 °40
Лед	0,162	0,099	109 °

Для изображения распределения электронов по орбиталям удобно использовать схемы с клетками («квантовыми ячейками»).

Каждая клетка изображает орбиталь и может содержать два электрона с противоположными спинами (принцип запрета Паули). Электроны изображают в виде стрелок, направленных вверх при  $m_s = +\frac{1}{2}$  и вниз при  $m_s = -\frac{1}{2}$ .

Для изображения  $s$ -подоболочки необходима одна клетка (ячейка), для  $p$ -подоболочки — три клетки (ячейки). Напомним, что спин электрона характеризует его вращение вокруг собственной оси. Это вращение может происходить по часовой стрелке или против нее относительно орбиты электрона, в зависимости от чего спиновое квантовое число  $m_s$  принимает значение  $+\frac{1}{2}$  или  $-\frac{1}{2}$ . Согласно вышесказанному, электронная конфигурация атома кислорода может быть представлена следующей схемой:

2p	↑↓	↑	↑
2s	↑↓		
1s	↑↓		

Для сравнения приведем схему электронной конфигурации атома водорода:  $1s \uparrow\downarrow$ .

Электронная конфигурация атома водорода записывается как  $1s^1$ .

Рассматривая приведенные выше схемы и записи электронной конфигурации, можно отметить, что общее число электронов в атоме кислорода равно сумме верхних индексов при обозначении  $s$ - и  $p$ -орбиталей, то есть восьми. На  $s$ -орбиталях находятся по два электрона, на трех  $p$ -орбиталях — четыре;  $s$ -орбитали у атома кислорода заняты полностью, на одной  $p$ -орбитали расположены два спаренных электрона, а двум  $p$ -орбиталям до заполнения не хватает двух электронов. Иначе говоря, на этих орбиталях находятся непарные электроны кислорода. У атома водорода на  $s$ -орбитали находится только один электрон.

Комбинация ядер, образующих молекулу воды, сопровождается возникновением молекулярных орбиталей. Два ядра водорода и одно ядро кислорода окружены десятью электронами. В атоме кислорода электроны распределены между  $s$ - и  $p$ -орбиталями. Форма  $s$ -орбитали — сферически симметричная относительно ядра. Орбиталь не имеет предпочтительного направления. Вероятность найти электрон на расстоянии  $r$  от ядра одинакова во всех направлениях. Форма  $p$ -орбитали — не сферическая, она сосредоточена в определенных направлениях. Ее электронное облако по своей форме напоминает гантели и направлено вдоль осей  $x$ ,  $y$  и  $z$  (рис. 3).

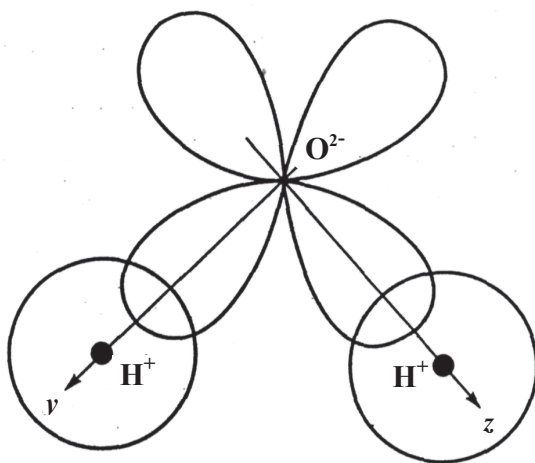


Рис. 3. Форма и пространственная ориентация  $s$ - и  $p$ -орбиталей в атомах водорода и кислорода

Два из восьми электронов атома кислорода находятся на сферической  $1s$ -орбитали и прочно связаны с ядром. Прочность этой связи ослаблена для четырех электронов, находящихся на  $2s$ - и  $2p_x$ -орбиталях. Оставшиеся два электрона распределяются между  $2p_y$ - и  $2p_z$ -орбиталями.

Расчеты показывают, что если бы кислород использовал для образования связей только две  $p$ -орбитали, то угол между связями был бы равен  $90^\circ$ . Рентгеноструктурные исследования показывают, что на самом деле угол равен  $104,5^\circ$ , то есть близок к тетраэдрическому  $109,5^\circ$ . Полагают, что происходит смещение орбиталей атома кислорода, при котором электроны с  $2s$ -орбитали переходят на  $2p$ -орбиталь. Смещение различных орбиталей атома в процессе химического взаимодействия с другим атомом приводит к образованию орбиталей, локализованных в области между двумя атомами, и называется гибридизацией. Атом кислорода в молекуле воды находится в состоянии  $sp^3$ -гибридизации (комбинация одной  $s$ -орбитали и трех  $p$ -орбиталей).

Две  $sp^3$ -гибридные орбитали идут на образование ковалентных полярных связей с двумя атомами водорода, на двух других располагаются неподеленные электронные пары (рис. 4).

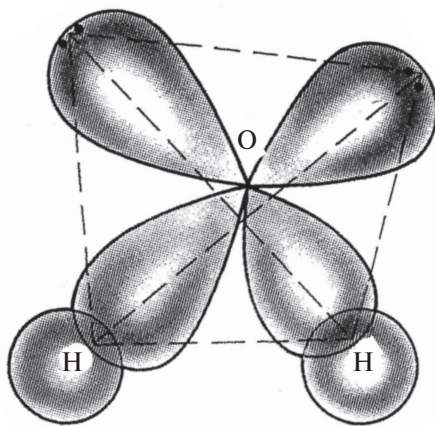


Рис. 4. Форма  $sp^3$ -орбиталей в молекуле воды

Пространственное расположение гибридных  $sp^3$ -орбиталей при образовании молекулы воды приводит к ее тетраэдрической структуре. Две пары электронов обобществлены между атомами водорода и ато-

мом кислорода, а две пары неподеленных электронов ориентированы по другую сторону кислорода. В середине тетраэдра размещен центр молекулы воды, а в углах — электрические заряды. Два положительных заряда соответствуют двум атомам водорода, каждый из которых предоставил свои электроны атому кислорода, и два отрицательных заряда соответствуют непарным электронам кислорода.

Разница между наблюдаемым значением валентного угла ( $104,5^\circ$ ) и тетраэдрическим ( $109,5^\circ$ ) углом объясняется тем, что отталкивание между неподеленными парами больше, чем между связывающими орбиталями.

Таким образом, молекулы воды представляют собой диполь, один из полюсов которого имеет положительный заряд, а другой — отрицательный. Дипольный момент  $\mu$  молекулы воды равен  $6,17 \cdot 10^{-30}$  Кл·м. Полюсы диполя разнесены на некоторое расстояние, поэтому в электрическом поле диполь воды разворачивается вдоль линии напряженности электрического поля.

Диполь одной молекулы способен взаимодействовать с неподеленной электронной парой атома кислорода, принадлежащего соседней молекуле. Это электростатическое взаимодействие называется водородной связью. Водородная связь является ковалентной связью между атомом водорода и электроотрицательным атомом кислорода. Водородная связь отличается от диполь-дипольных взаимодействий других полярных молекул. У атома водорода нет внутренних, не принимающих участие в связи электронов, взаимодействие которых с парными электронами других атомов привело бы к отталкиванию. Водородная связь в 10–20 раз слабее обычной ковалентной связи. Величина энергии водородной связи лежит в пределах от 5 до 25 кДж/моль. Водородную связь условно обозначают как  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ .

В жидкой воде содержатся ассоциаты, образованные из молекул воды (рис. 5). Каждая из молекул воды образует четыре водородные связи: две — как донор протонов и две — как их акцептор. Четыре водородные связи направлены приблизительно к вершинам правильного тетраэдра.

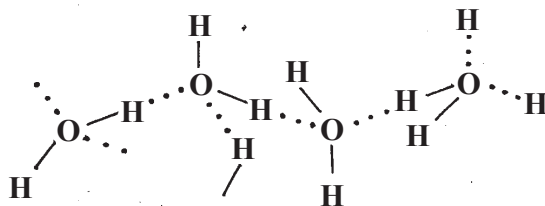


Рис. 5. Водородные связи в жидкой воде

Для твердой фазы (льда) характерно аналогичное расположение молекул, но упорядоченность распространяется на всю структуру в целом (рис. 6).

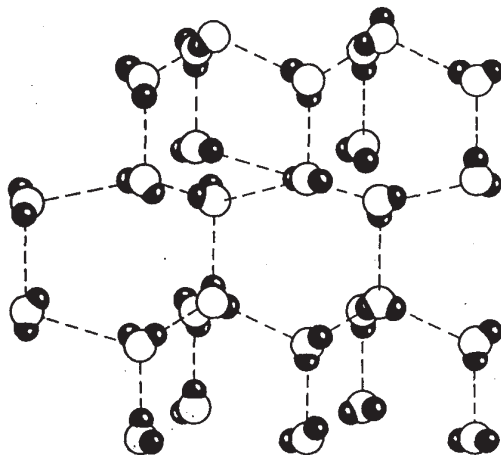


Рис. 6. Водородные связи в структуре льда

Кристалл льда подобен кристаллу алмаза, но в его кристаллической решетке существуют пустоты из-за того, что размеры протона малы, а расстояния  $O - O$  велики. Проекция атомов на плоскость, перпендикулярную оси, представляет правильный шестиугольник. Расстояние между противоположными атомами этого шестиугольника равно  $\approx 0,55$  нм. Отметим, что длина связи  $O - H$  равна  $0,099$  нм, а длина связи  $O \cdots H$  составляет  $0,177$  нм. Первая является ковалентной связью, вторая — водородной.

Несмотря на то, что водородная связь возникает в довольно узком классе химических соединений, ее значение непропорционально велико. Именно благодаря связям  $O - H \cdots O$ , вода имеет такое аномальное свойство, как увеличение плотности при плавлении. Если бы плотность льда была больше плотности жидкой воды, что характерно для большинства жидкостей, то образующийся зимой на поверхности водоемов лед должен был бы опуститься на дно, что привело бы к их полному промерзанию.

При плавлении кристалла разрушается  $\sim 15\%$  всех водородных связей, поэтому в жидкой воде сохраняются структурные фрагменты льда. Молекулы воды, не вошедшие в эти структуры, размещаются в их пустотах, что приводит к увеличению плотности жидкости по сравнению

с плотностью кристалла. В то же время при плавлении происходит искривление оставшихся водородных связей, их средняя длина становится больше, в результате чего плотность жидкости уменьшается.

Совместное действие двух факторов объясняет наличие максимума плотности воды ( $1 \text{ г/см}^3$ ) при  $3,98^\circ\text{C}$ . Объемная система водородных связей сохраняется в жидкой воде вплоть до температуры кипения. Лишь в газовой фазе, да и то при невысоких давлениях пара, водородные связи разрушаются. При увеличении давления молекулы воды сближаются и вновь образуют водородные связи. По мере повышения давления пар приближается по своему строению к жидкости.

Вода является единственным химическим соединением, находящимся в природе в жидком, твердом и газообразном состояниях. Многие ее физические и химические свойства имеют аномальный характер, который обусловлен тремя причинами: полярным характером молекул, наличием неподеленных пар электронов у атомов кислорода и образованием водородных связей. Рассмотрим важнейшие свойства воды.

## 1.2. Физические свойства воды

---

### 1.2.1. Теплоемкость

Удельная теплоемкость воды составляет  $4,1868 \text{ кДж/(кг} \cdot \text{K)}$ , что почти вдвое превышает удельную теплоемкость таких веществ, как этиловый спирт  $2,847 \text{ кДж/(кг} \cdot \text{K)}$ , растительное масло  $2,091 \text{ кДж/(кг} \cdot \text{K)}$ , парафин  $2,911 \text{ кДж/(кг} \cdot \text{K)}$  и многих других. А это значит, что при нагревании на одинаковое количество градусов вода способна воспринять почти вдвое больше тепла, чем перечисленные жидкости. В интервале температур от  $0$  до  $100^\circ\text{C}$  теплоемкость почти не изменяется. Вследствие высокого значения теплоемкости и ее незначительной зависимости от температуры вода является важным регулятором климатических условий на Земле, стабилизирующим температуру ее поверхности.

Одно из интересных свойств воды заключается в том, что ее наименьшая теплоемкость соответствует температуре  $35^\circ\text{C}$ . Это значит, что при данной температуре необходимы минимальные энергетические затраты для изменения ее теплоемкости. Видимо поэтому температура тела теплокровных живых организмов близка к этому значению.

Вода отражает, поглощает и рассеивает солнечную энергию. Данная способность не является свойством собственно воды, но оказывает мощнейшее воздействие на гидрофизические процессы.

Отражающая способность воды зависит от состояния свободной поверхности водного объекта и высоты расположения Солнца по отношению к горизонту. Количественной характеристикой отражательной способности поверхности воды служит альbedo. Альbedo — доля отраженной солнечной энергии от свободной поверхности по сравнению с ее общей величиной. По формуле Френеля для гладкой свободной поверхности величина альbedo

$$A_n = \frac{1}{2} \left[ \frac{\sin^2(\varphi - i_n)}{\sin^2(\varphi + i_n)} + \frac{\operatorname{tg}^2(\varphi - i_n)}{\operatorname{tg}^2(\varphi + i_n)} \right], \quad (6)$$

где  $i_n$  — угол преломления солнечных лучей, падающих под углом  $\varphi$ .

Угол падения соответствует высоте стояния Солнца над горизонтом. Чем больше  $\varphi$ , тем меньше величина альbedo. При  $\varphi = 0^\circ$  величина  $A_n = 100\%$  (вся поступающая солнечная энергия отражается). Увеличение  $\varphi$  до  $90^\circ$  снижает отражательную способность поверхности воды до нуля. В большинстве случаев угол преломления солнечных лучей можно считать постоянным.

Альbedo водной поверхности (при  $\varphi = \text{const}$ ) зависит от высоты волн, мутности и цветности воды. При прочих равных условиях величина  $A_n$  — возрастающая функция мутности. Последовательное увеличение мутности (0,03; 0,5; 2,5 кг/м<sup>3</sup>) сопровождается возрастанием альbedo (23; 27 и 35 %). Дальнейшее повышение содержания минеральных частиц в воде не приводит к изменению альbedo. Оно сохраняется на уровне 35 %. Зависимость альbedo от цветности воды менее очевидна.

В зависимости от альbedo в воду поступает разное количество солнечной энергии. При контакте с водной массой неотраженная солнечная энергия поглощается и рассеивается. Ослабление солнечной энергии в результате поглощения и рассеяния на глубине определяет коэффициент  $\beta + K$ , который интегрально учитывает неоднозначные механизмы уменьшения начального потока солнечной энергии за счет ее поглощения (коэффициент  $\beta$ ) и рассеяния (коэффициент  $K$ ). Их

совместное влияние на количество солнечной энергии  $Q$  на глубине  $y$  учитывается уравнением Ламберта:

$$Q_y = Q_{y=0}(1 - A_d) \exp[-(\beta + K)y]. \quad (7)$$

### 1.2.2. Плотность

Плотность воды является функцией многих переменных. На плотность воды влияют температура, мутность, минерализация и молекулярная масса вещества, растворенного в воде. Изменение плотности воды в зависимости от температуры и солёности приведено на рис. 7. Кривые получены при нормальном атмосферном давлении.

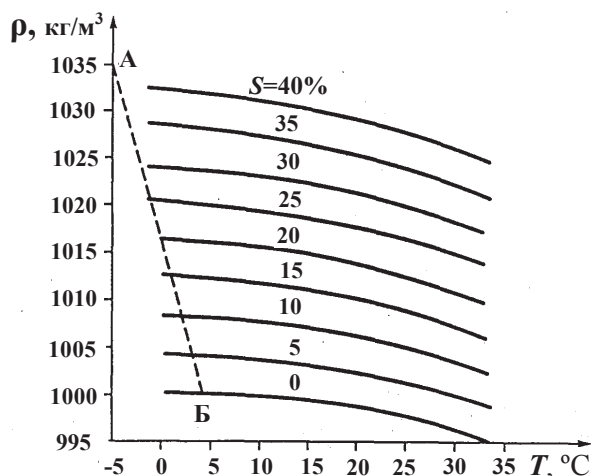


Рис. 7. Изменение плотности воды в зависимости от температуры ( $T$ ) и солёности ( $S$ ):  
АБ — линия наибольшей плотности

Максимальную плотность пресная вода имеет при температуре  $\sim 4$  °C. При этой температуре один килограмм воды занимает минимальный объем (рис. 8).

Уникальность свойства заключается прежде всего в том, что вода с температурой 4 °C находится в нижних слоях водоемов. При понижении температуры с 4 до 0 °C плотность воды уменьшается, то есть более холодная вода поднимается в поверхностные слои водоемов, где и замерзает, превращаясь в лед. Плотность льда меньше плотности воды,



поэтому лед плавает на поверхности, предохраняя воду от дальнейшего охлаждения. Таким образом, формируются условия для жизни обитателей водоемов при низких температурах.

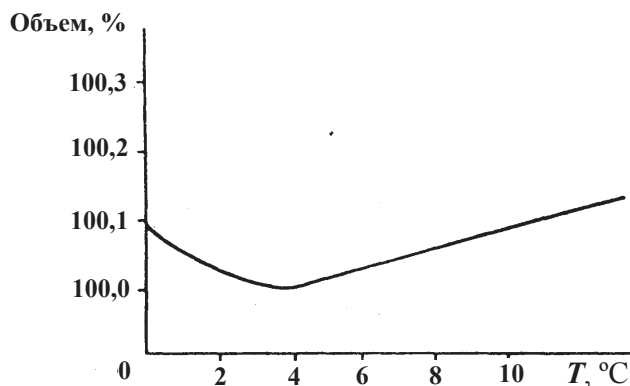


Рис. 8. Объем, занимаемый 1 кг воды при различных температурах

В морской воде растворено значительное количество солей. Температура ее замерзания зависит от солесодержания, но в среднем составляет минус  $1,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Максимальная плотность такой воды имеет место при температуре минус  $3,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Морская вода превращается в лед, не достигая максимальной плотности, поэтому происходит вертикальное перемещение морской воды при ее охлаждении от плюсовой температуры до температуры замерзания. Благодаря такой циркуляции нижние горизонты океана обогащаются кислородом, а в верхние слои из нижних поступает вода, богатая питательными веществами. Как морской, так и пресный лед легче воды и плавает на ее поверхности, предохраняя глубинные слои воды в морях и океанах от непосредственного контакта с холодными массами воздуха, способствуя тем самым сохранению тепла.

Плотность воды может изменяться под влиянием давления. Роль этого фактора относительно велика для морей и океанов. Малая сжимаемость воды обуславливает небольшое приращение плотности на каждые 1000 м глубины —  $4,5\ldots 4,9\text{ кг/м}^3$ . Поэтому даже в наиболее глубоких зонах Мирового океана разница плотностей воды в поверхностном и придонном слоях (при  $S = 35\%$ ) не превышает  $48\text{ кг/м}^3$ , что составляет  $4,4\%$  плотности океанических вод. В озере Байкал плотность воды в придонных слоях на  $7,3\%$  больше средней плотности пресной воды. Для большинства рек, озер и водохранилищ можно считать, что плотность воды не зависит от давления.

### 1.2.3. Поверхностное натяжение

Поверхностное натяжение является следствием внутреннего давления. Внутреннее давление равно силе, втягивающей молекулы внутрь жидкости и направленной перпендикулярно поверхности. Внутреннее давление тем выше, чем полярнее жидкость. Например, внутреннее давление воды составляет 14800 атм, а бензола — 3800 атм. Большое значение внутреннего давления объясняет эффект малой сжимаемости жидкости под действием внешнего давления.

Рассмотрим границу раздела фаз, одна из которых является жидкостью, другая — газом (например, вода—воздух). Взаимодействие молекул жидкости схематически показано на рис. 9.

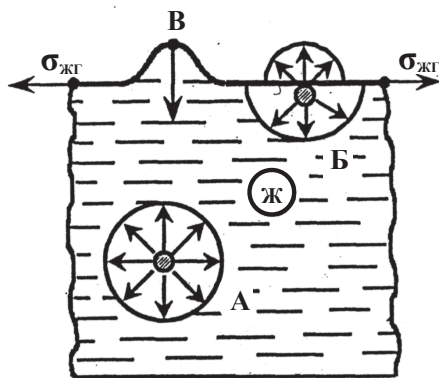


Рис. 9. Схема образования избытка поверхностной энергии:

А, Б — молекулы в объеме и на поверхности жидкости; В — гребень на поверхности

В глубине жидкости молекула А окружена со всех сторон такими же молекулами, воздействие которых на молекулу А взаимно компенсируется. Молекула Б на поверхности одновременно контактирует с молекулами жидкости и газа. Как уже было отмечено выше, на молекулу Б за счет внутреннего давления со стороны жидкости действует сила, втягивающая молекулу Б внутрь жидкости. В отличие от молекулы А эта сила некомпенсирована равнодействующей силой со стороны газа. В отсутствие компенсирующего эффекта поверхность раздела фаз имеет тенденцию к сокращению или натяжению. Иначе говоря, для молекулы поверхностного слоя не реализована способность к взаимодействию с молекулами газа, и молекула Б сохраняет такую же способность к взаимодействию с газовой фазой, какую она проявля-

ет в отношении молекул жидкой фазы. Для всех молекул поверхностного слоя толщиной 1 нм нереализованная способность к взаимодействию со стороны газовой фазы будет характеризовать свободную поверхностную энергию.

Таким образом, поверхность раздела фаз обладает избытком некомпенсированной энергии. Этот избыток в расчете на единицу поверхности составляет удельную свободную поверхностную энергию. Удельная свободная поверхностная энергия определяет энергетический аспект поверхностного натяжения.

Для однокомпонентной системы, в частности для чистой воды, поверхностное натяжение ( $\sigma_{жг}$ ) равно энергии Гиббса ( $G$ ) в расчете на единицу поверхности раздела фаз ( $S$ )

$$\sigma = G/S. \quad (8)$$

Жидкость всегда стремится к тому, чтобы площадь ее свободной поверхности была минимальной. Если на поверхности жидкости образуется гребень (рис. 9), то в соответствии с условием минимальной поверхностной энергии гребень исчезает и поверхность жидкости становится идеально гладкой.

Некомпенсированное межмолекулярное взаимодействие на границе раздела фаз и между молекулами внутри жидкости обуславливает возникновение тангенциальной силы. Такая сила, рассчитанная на единицу длины периметра, ограничивающего поверхность жидкости, определяет силовой аспект поверхностного натяжения.

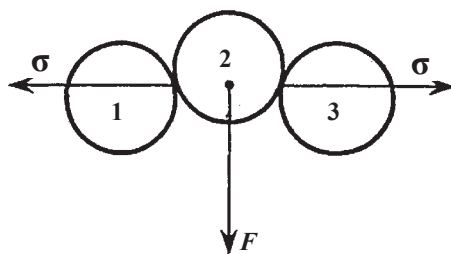


Рис. 10. Схема образования поверхностного натяжения

Рассмотрим следующую схему поверхностного натяжения. На рис. 10 показаны только три молекулы на поверхности раздела фаз. Молекула 2, которая первоначально может быть расположена несколько выше молекул 1 и 3, в результате взаимодействия с молекулами вну-

три жидкости будет расталкивать соседние молекулы с силой  $F$ . В результате возникает сила, направленная тангенциально поверхности раздела фаз  $\sigma$ . Эта сила эквивалентна поверхностному натяжению.

Удельная свободная поверхностная энергия (энергетический аспект) и тангенциальная сила (силовой аспект) поверхностного натяжения вызваны одной и той же причиной, а именно: особым положением молекул на границе раздела фаз и нескомпенсированностью межмолекулярного взаимодействия.

Для разбавленных водных растворов различие между двумя аспектами поверхностного натяжения незначительно, поэтому эти две величины часто отождествляют ( $\sigma_{\text{жг}} = \sigma$ ) и рассматривают как поверхностное натяжение, обозначая единым символом  $\sigma$ .

Таким образом, для воды величина  $\sigma$  — это энергия, рассчитанная на единицу поверхности раздела фаз, и одновременно сила, отнесенная к единице длины контура, ограничивающего поверхность раздела фаз. Размерности этих величин совпадают:

$$\sigma = \frac{\text{Энергия}}{\text{Площадь}} = \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2} = \frac{\text{Н} \cdot \text{м}}{\text{м} \cdot \text{м}} = \frac{\text{Н}}{\text{м}} = \frac{\text{Сила}}{\text{Длина}}.$$

Обычно принято указывать размерность удельной свободной поверхностной энергии в Дж/м<sup>2</sup>, а поверхностного натяжения — в Н/м, однако для того, чтобы подчеркнуть энергетический аспект в образовании новой поверхности, часто размерность поверхностного натяжения указывают в Дж/м<sup>2</sup>.

Поверхностное натяжение исчезает в критическом состоянии, когда две фазы находятся в термодинамическом равновесии и становятся тождественны по своим свойствам. Незначительное поверхностное натяжение наблюдается для сжиженных газов. Так, поверхностное натяжение сжиженного кислорода составляет 13,0 мДж/м<sup>2</sup>, водорода — 2,25 мДж/м<sup>2</sup>, а сжиженного гелия — всего 0,22 мДж/м<sup>2</sup>.

При температуре 293 К поверхностное натяжение воды равно 72,75 мДж/м<sup>2</sup>. При этой же температуре поверхностное натяжение этанола составляет 17,1 мДж/м<sup>2</sup>, подсолнечного масла — 33 мДж/м<sup>2</sup>, глицерина — 64,7 мДж/м<sup>2</sup>, что ниже поверхностного натяжения воды. Поверхностное натяжение ртути при 273 К равно 480,3 мДж/м<sup>2</sup>, а расплава железа при 1498 К — 826 мДж/м<sup>2</sup>.

Поверхностное натяжение с увеличением температуры снижается. Это связано с ростом давления насыщенного пара и уменьшением

нескомпенсированного межмолекулярного взаимодействия. Поэтому при оценке значений поверхностного натяжения необходимо указывать температуру. Следует отметить высокое значение поверхностного натяжения воды (исключение составляет ртуть). Подобное свойство воды также во многом обусловлено ее ассоциативностью и развитием водородных связей между отдельными молекулами. Благодаря поверхностному натяжению, вода поднимается по капиллярным каналам в грунте на поверхность Земли, поступает в ткани и клетки растений и живых организмов.

#### 1.2.4. Адгезия и смачивание

Адгезия и смачивание являются самопроизвольными поверхностными явлениями, которые приводят к снижению удельной свободной поверхностной энергии. *Адгезией* (сцеплением, притяжением или прилипанием) называют связь между разнородными конденсированными телами при их молекулярном контакте. *Смачивание* является следствием адгезии жидкости к твердой поверхности. Иначе говоря, адгезия обуславливает связь между твердым телом и контактирующей с ним жидкостью, а смачивание следует рассматривать как результат подобной связи.

Твердые поверхности делят на гидрофильные и гидрофобные. *Гидрофильные поверхности* обладают свойством интенсивно взаимодействовать с водой (смачиваться). *Гидрофобные поверхности* имеют свойство слабо взаимодействовать с водой (не смачиваться).

Положение капли воды на гидрофильной и гидрофобной твердых поверхностях при контактном смачивании определяется значениями поверхностных натяжений на границе раздела фаз (рис. 11).

Равновесие капли определяется одновременным воздействием трех поверхностных натяжений ( $\sigma_{жг}$ ), ( $\sigma_{тг}$ ), ( $\sigma_{тж}$ ), которые по периметру контакта капли с твердым телом показаны в виде векторов. Поверхностные натяжения направлены по касательной к поверхности. Два из них, а именно ( $\sigma_{тг}$ ) и ( $\sigma_{тж}$ ), действуют по поверхности твердого тела в противоположных направлениях. Поверхностное натяжение на границе жидкости с газовой фазой ( $\sigma_{жг}$ ) действует под определенным углом к площади контакта. Этот угол называют краевым углом смачивания и обозначают  $\theta$ . Часто для сокращения вместо «краевой угол смачивания» говорят просто «краевой угол».

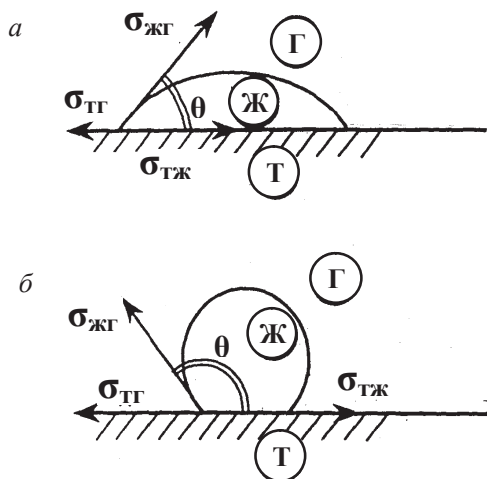


Рис. 11. Положение капли воды на гидрофильной (а) и гидрофобной (б) поверхностях:

$(\sigma_{жг})$ ,  $(\sigma_{тг})$ ,  $(\sigma_{тж})$  — межфазовые поверхностные натяжения в системах жидкость-газ, твердое тело-газ и твердое тело-жидкость

Краевой угол  $\theta$  связан с поверхностными натяжениями на границе раздела трех фаз. В условиях равновесия, проецируя поверхностное натяжение  $(\sigma_{жг})$  на ось, которая соответствует площади контакта и направлению поверхностных натяжений  $(\sigma_{тг})$  и  $(\sigma_{тж})$ , можно записать

$$\sigma_{тг} = \sigma_{тж} + \sigma_{жг} \cdot \cos\theta \quad (9)$$

или

$$\cos\theta = (\sigma_{тг} - \sigma_{тж}) / \sigma_{жг}. \quad (10)$$

Ранее было указано, что гидрофильные и гидрофобные поверхности отличаются по свойству смачиваемости и несмачиваемости. Количественную оценку данного свойства определяют по значению угла смачивания.

Если угол  $\theta$  изменяется в пределах  $0 < \theta < 90^\circ$ , а поверхность контактирует с водой, то такую поверхность относят к гидрофильной. Поверхность, контактирующая с водой, является гидрофобной, если краевой угол превышает  $90^\circ$ . Гидрофильность означает сродство к воде, а под гидрофобностью следует понимать отсутствие подобного сродства.

В результате адгезии, как указано выше, удельная свободная поверхностная энергия уменьшается. Для равновесного обратимого процесса адгезия оценивается с помощью работы, которую необходимо

затратить для разъединения контактирующих фаз  $W_A$ . Работа адгезии  $W_A$  определяется в расчете на единицу площади поверхности контакта двух фаз посредством измерения поверхностного натяжения как эквивалента удельной свободной поверхностной энергии. Работа адгезии равна разности между конечным и начальным значениями поверхностных натяжений:

$$W_A = (\sigma_{тг} + \sigma_{жг}) - \sigma_{тж}. \quad (11)$$

Объединяя уравнение (11) с уравнением (9), получим

$$W_A = \sigma_{ж} (1 + \cos\theta). \quad (12)$$

При помощи уравнения (12) легко рассчитать работу адгезии жидкости, так как входящие в него величины: поверхностное натяжение  $\sigma_{жг}$  и краевой угол смачивания  $\theta$  — поддаются экспериментальному определению.

**Пример.** Поверхностное натяжение 0,1 %-го раствора эфиров сахарозы составляет 30 мДж/м<sup>2</sup>. Определить равновесную работу адгезии, если краевой угол смачивания к твердой поверхности равен 15°.

**Решение.** Согласно формуле (12), равновесная работа адгезии  $W_A = \sigma_{ж} (1 + \cos\theta) = 30 \cdot (1 + \cos 15^\circ) = 59$  мДж/м<sup>2</sup>.

Полимерные поверхности снижают работу адгезии по сравнению со стальными. Так, для 10–40 % растворов лимонной кислоты поверхностное натяжение  $\sigma_{жг}$  составляет 65,1–68,5 мДж/м<sup>2</sup>; краевой угол смачивания на стальной поверхности равен 10–40°, на полиэтилене и фторопласте он составляет 77–86°; работа адгезии, рассчитанная по уравнению (12), на стальной поверхности равна 109–138 мДж/м<sup>2</sup>, а на полиэтилене и фторопласте составляет 71–86 мДж/м<sup>2</sup>.

На предельно гидрофильной поверхности вода растекается. Если поместить на такие поверхности каплю воды, то она превратится в пленку и пройдет полное смачивание поверхности. Работа адгезии  $W_A$ , в соответствии с уравнением (12) на предельно гидрофильной поверхности при  $\theta = 0$  ( $\cos\theta = 1$ ), может достигать максимального значения:  $2\sigma_{жг}$ .

На предельно гидрофобных поверхностях краевой угол по отношению к каплям воды должен составлять 180°. К предельно гидрофобным поверхностям близки такие материалы, как воск, парафин, фторопласт. Краевой угол капель воды на этих поверхностях в обычных условиях может равняться 120–130°.

Адгезия и смачивание имеют высокую практическую значимость. Эти явления лежат в основе таких процессов, как флотация, экстракция, смазка, пропитка, очистка поверхностей от загрязнения, капиллярный подъем и многие другие.

Капиллярный подъем жидкости имеет место в процессе пропитки и увлажнения структурированных капиллярно-пористых тел. Он определяет влагосодержание почвы и питание растений. К капиллярно-пористым телам относят древесину, ткани, бумагу, войлок, фетр и т. д. Так, пористость почвы колеблется в пределах от 40 до 60 %. В торфяных почвах она возрастает до 90 %, а в заболоченных снижается до 27 %. Пористое пространство почвы заполнено воздухом, в котором находятся летучие органические соединения. Кроме того, там помещается и жидкая часть почвы — почвенный раствор, который осуществляет перенос веществ внутри почвы, вынос их из почвы, снабжение растений водой и растворенными веществами.

Капиллярный подъем жидкости является самопроизвольным процессом, который связан с механическим перемещением жидкости относительно стенок капилляра (рис. 12).

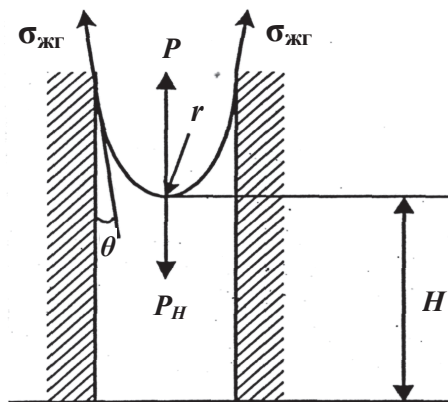


Рис. 12. Капиллярный подъем жидкости

В капилляре за счет смачивания образуется вогнутый мениск. На такой искривленной поверхности с радиусом кривизны  $r$  поверхностное натяжение  $\sigma_{жг}$  вызывает капиллярное давление  $P$ . Давление за счет кривизны поверхности можно представить в виде

$$P = (2\sigma_{жг}/r) \cos \theta, \quad (13)$$

где  $\theta$  — краевой угол смачивания.



Капиллярное давление  $P$  уравнивается массой  $P_n$  столба жидкости высотой  $H$  ( $P = P_n$ ).

Это равенство с учетом формулы (13) и массы столба жидкости

$$(2\sigma_{жг}/r) \cos \theta = (\rho - \rho_0)gH, \quad (14)$$

где  $\rho$  и  $\rho_0$  — плотность жидкости и газа,  $\text{кг/м}^3$ ;  $g$  — ускорение свободного падения,  $9,81 \text{ м/с}^2$ .

В связи с тем, что  $\rho \gg \rho_0$ , плотностью газа можно пренебречь. Тогда высоту подъема жидкости определяют при помощи формулы

$$H = 2\sigma_{жг} \cos \theta / (r\rho g). \quad (15)$$

При полном смачивании, когда  $\theta = 0$  и  $\cos \theta = 1$ , формула (15) приобретает вид

$$H = 2\sigma_{жг} / (r\rho g). \quad (16)$$

При помощи уравнений (15) и (16) можно определить высоту подъема жидкости в капиллярно-пористых телах. Так, в капилляре радиусом 2 мкм высота подъема воды может достигать 15 м. Фактически размеры пор в дисперсных системах неодинаковы, поры направлены в различные стороны и значительная часть из них являются тупиковыми. Поэтому для более точных расчетов в уравнения (15) и (16) вводят поправочные коэффициенты, учитывающие особенности пористого материала.

**Пример.** Определить, на какую высоту поднимается вода ( $\sigma_{жг} = 73 \text{ мДж/м}^2$ ) в порах дерева, если радиус пор изменяется в пределах от 1 мм до 1 мкм? Считать, что  $\theta = 0^\circ$ ;  $\rho = 1000 \text{ кг/м}^3$ .

**Решение.** Высоту подъема воды в капиллярах определяют по уравнению (16). Для радиуса пор 1 мкм:

$$H = \frac{2\sigma_{жг}}{r\rho g} = \frac{2 \cdot 73 \cdot 10^{-3}}{1 \cdot 10^{-6} \cdot 1 \cdot 10^3 \cdot 9,81} = 11,6 \text{ м.}$$

Для радиуса пор 1 мм

$$H = \frac{2 \cdot 73 \cdot 10^{-3}}{1 \cdot 10^{-3} \cdot 1 \cdot 10^3 \cdot 9,81} = 0,0116 \text{ м.}$$

С уменьшением размера пор в 1000 раз высота подъема воды увеличивается в 1000 раз.

### 1.2.5. Кипение и замерзание

Вещества, образованные соединением водорода с элементами, стоящими в одном ряду периодической системы Д. И. Менделеева с кислородом, называются *гидридами* ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$ ,  $\text{H}_2\text{Te}$ ). Необычность свойств гидроксида кислорода ( $\text{H}_2\text{O}$ ) по сравнению со свойствами других гидридов заключается в следующем. Во-первых, при нормальном давлении и температуре от 0 до  $100^\circ\text{C}$  гидрид кислорода находится в жидком состоянии. Гидриды серы, селена и теллура в этих условиях газообразны. Во-вторых, температуры кипения и замерзания гидроксида кислорода значительно выше температур кипения и замерзания гидридов серы, селена и теллура (рис. 13).

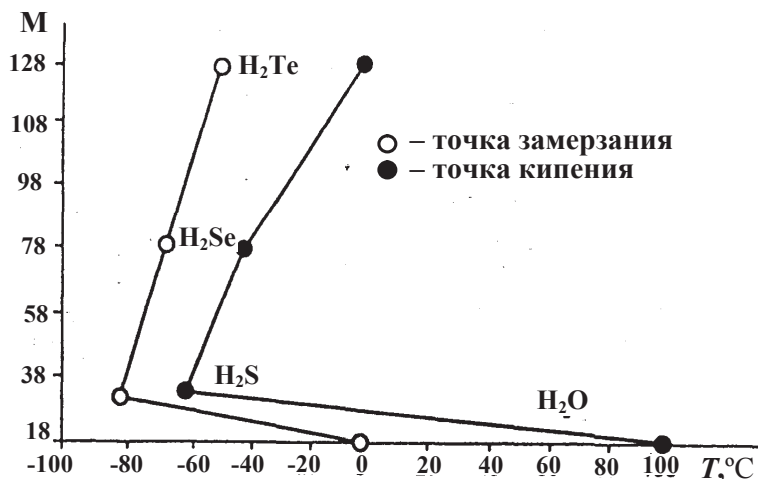


Рис. 13. Точки кипения и замерзания гидридов кислорода, серы, селена и теллура:  
М — молекулярная масса соединения

Данная аномалия в свойствах воды явилась поводом для выдвижения гипотезы о том, что если бы вода не обладала высокими значениями температур кипения и замерзания, то эти процессы происходили бы при значительно более низких отрицательных температурах. Вероятно, что в жидком состоянии вода находилась бы на более холодных планетах, что ставит под сомнение возможность в этих условиях возникновения жизни на Земле.

Химические аналоги воды не образуют водородных связей, и их кипение происходит при меньшей температуре. Замерзание жидко-

сти означает возникновение кристаллической структуры, для чего требуется существенное ее охлаждение. Наличие у воды скрытокристаллической структуры обуславливает возможность появления кристаллов льда при более высоких температурах.

С физической точки зрения появление в воде льда отражает реакцию водного объекта на изменение условий теплового взаимодействия водной массы с граничащими средами (воздухом, грунтами). Лед возникает в условиях переохлаждения водной массы. Обычно переохлаждение обусловлено направленным теплообменом с более холодными приземными слоями атмосферы в осенне-зимний период. Условие высокой интенсивности выхолаживания водного объекта и его переохлаждение являются необходимым, но недостаточным фактором образования льда. Тщательно очищенная вода может существовать в жидком агрегатном состоянии при температуре значительно ниже 0 °С. Важным фактором ледообразования является наличие ядер кристаллизации. В качестве таких ядер рассматриваются взвешенные минеральные частицы, органические остатки и мелкие кристаллы льда, которые выступают в качестве главного вида ядер кристаллизации. Наиболее вероятной зоной возникновения кристаллов льда является тонкий поверхностный слой воды, где максимальны градиенты температуры. В переходном от атмосферы к водной массе слое реализуется эффект Дэвика. Смысл эффекта сводится к возможности сильного (до минус 1,4 °С) переохлаждения поверхностного (толщина 0,6–6,0 мм) слоя воды, в котором максимальна вероятность образования кристаллов льда. Чем ниже температура воды и быстрее охлаждается водный объект, тем больше образуется ядер кристаллизации в слое Дэвика и меньше их размеры. В условиях общего переохлаждения воды их линейный размер быстро возрастает. Еще одним условием устойчивости рассматриваемого процесса является быстрый отвод скрытой теплоты ледообразования. При отсутствии отвода теплоты процесс образования льда замедляется.

При солёности менее 24,7 ‰ вода замерзает после достижения максимальной плотности. Если солёность более 24,7 ‰, то вода замерзает, не достигнув максимальной плотности, что влияет на характер перемешивания водных объектов в период осеннего охлаждения. Время охлаждения каждого водного объекта разное. Реки охлаждаются относительно быстро вследствие высокой интенсивности процессов перемешивания, равномерности распределения температуры. Водоемы остывают медленнее.

Процесс перехода воды из жидкого в газообразное состояние при повышении ее температуры называют испарением. При постоянном объеме испарение сопровождается увеличением давления пара над испаряющейся поверхностью. В естественных условиях давление пара возрастает при увеличении интенсивности испарения. Эта зависимость для природных водных объектов выражена существенно слабее по сравнению с замкнутыми тепловыми системами. В любом случае испарение отражает условия прогрессивно изменяющегося соотношения между кинетической энергией молекул  $\mathcal{E}_k$ , характеризующей их способность к большему или меньшему перемещению из положения равновесия, и потенциальной энергией  $\mathcal{E}_n$  молекулярного притяжения.

В поверхностном слое потенциальная энергия частиц пропорциональна работе, необходимой для преодоления сил поверхностного натяжения  $F_n$ . Поскольку энергия  $\mathcal{E}_k$  прямо пропорциональна температуре, то для отдельных или многих молекул  $\mathcal{E}_k > F_n$ , у них появляется возможность преодолеть силы поверхностного натяжения и перейти в состав пара. Чем больше температура воды, тем больше число таких молекул и выше интенсивность испарения. Зависимость между переменными нелинейная, поскольку аномально велика удельная теплоемкость воды  $\sim 4200$  Дж/(кг·К). Количество теплоты, необходимое для превращения жидкости в пар, для воды достигает максимальных значений (по сравнению с другими жидкостями). Для испарения 1 кг воды при температуре кипения и нормальном атмосферном давлении требуется около 2260 Дж.

Интенсивность испарения зависит от скорости удаления пара от испаряющейся поверхности. В естественных условиях показателем этой скорости является скорость ветра, которая чем больше, тем больше интенсивность испарения. Эта закономерность отражает увеличение (прочие условия равны) скорости процесса при возрастании вертикального градиента концентрации водяного пара. Повышение скорости испарения (в условиях отвода от испаряющейся поверхности водяного пара) обусловлено и уменьшением характеристик альтернативного процесса (конденсации). Эти два процесса сосуществуют во времени. Конденсация водяного пара обуславливает возвращение части испарившейся воды в реки, водоемы вследствие высокой упругости пара и появления термобарических условий изменения фазового состояния воды.

### 1.2.6. Вязкость

Текучесть воды обусловлена ее аномально низкой вязкостью. *Вязкость* характеризует внутреннее свойство жидкости оказывать сопротивление сдвигающим или растягивающим усилиям. В водных объектах вязкость часто рассматривают как свойство, отражающее взаимодействие смежных слоев воды, отличающихся по скорости перемещения. Итог этого взаимодействия подобен изменению состояния физических объектов при преодолении силы трения, поэтому вязкость характеризует силу внутреннего трения. Вода обладает минимальной (по сравнению с другими жидкостями) силой внутреннего трения. Характеристикой этой силы являются динамический ( $\mu$ , кг/(м·с)) и кинематический ( $\nu$ , м<sup>2</sup>/с) коэффициенты вязкости. Эти коэффициенты связаны между собой соотношением  $\mu = \rho \nu$ , где  $\rho$  — плотность воды.

Вязкость воды изменяется при колебаниях температуры. Чем выше температура воды, тем меньше ее вязкость. При  $T = 0,5$  и  $30$  °С соответствующие значения  $\nu \cdot 10^6$  равны 1,78 и 0,81 м<sup>2</sup>/с. Связь динамического коэффициента вязкости и температуры учитывается формулой Пуазейля

$$\mu = 0,000183 / (1 + 0,0337 T + 0,000221 T^2). \quad (17)$$

Вязкость контролирует интенсивность перемешивания воды через изменение касательных напряжений  $\tau = \mu dv/dy$ . Здесь  $\tau$  — отношение силы внутреннего трения к площади взаимодействующих слоев жидкости. Величина  $dv/dy$  характеризует вертикальный градиент местных скоростей. В ламинарных потоках  $\tau$  пропорциональна  $v_0$ . При развитой турбулентности  $\tau \sim v_0^2$ , где  $v_0$  — средняя скорость течения.

Наличие зависимости  $\mu = f(T)$  характеризует особенности процессов перемещения взвешенных частиц в водных потоках, отличающихся по температуре. При прочих равных условиях уменьшение температуры воды приводит к возрастанию транспортирующей способности водных потоков, продольному увеличению содержания взвешенных частиц в воде.

### 1.2.7. Акустические свойства

Распространение звуковых волн в различных средах зависит от их акустических свойств. Скорость распространения волн  $C_a$  для большинства жидкостей является убывающей функцией температуры. Отсутствие у большинства жидкостей квазикристаллической структуры приводит к синхронизации изменений температуры, числа и скорости движения свободных молекул. В этих условиях снижается скорость распространения акустических волн. В воде до некоторой температуры сохраняются межмолекулярные ассоциации, обусловленные наличием водородных связей. В результате  $C_a \sim T^b$ , где  $b > 1$ . В соответствии с уравнением Уилларда максимальная скорость распространения акустических волн в воде (м/с) достигается при температуре 74 °С:

$$C_a = 1557 - 0,0254 (74 - T)^2. \quad (18)$$

Последующее уменьшение  $C_a$  согласуется с общей закономерностью снижения скорости акустических волн при увеличении температуры воды. Уменьшение  $C_a$  обусловлено разрушением квазикристаллической структуры воды и быстрым увеличением числа свободных молекул. В обычном для рек и водоемов диапазоне изменения температур (0–26 °С) величина  $C_a$  возрастает примерно на 0,04 %. Звуковые и ультразвуковые волны при этом практически не искажаются в водной среде. Скорость распространения звука в воде превышает скорость его распространения в воздухе почти в 6 раз.

Среди других важнейших свойств воды следует отметить: коэффициент объемного расширения ( $K^{-1}$ ) воды имеет отрицательные значения ниже 3,98 °С (так, при 20 °С он равен  $+2 \cdot 10^{-4}$ , а при 0 °С его значение составляет минус  $1,2 \cdot 10^{-4}$ ); вода имеет очень высокую диэлектрическую проницаемость, которая является количественной характеристикой ослабления воздействия внешнего поля в воде (так при 298 К диэлектрическая проницаемость воды равна 78,5, в то время как для  $H_2S$  — меньше 10).

### 1.3. Химические свойства воды

#### 1.3.1. Электролитическая диссоциация

Тщательно очищенная вода обладает незначительной электрической проводимостью, заметно возрастающей с повышением температуры. Так, при 273 К удельная электропроводность воды составляет  $1,5 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , при 289 К —  $6,2 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Это объясняется тем, что молекулы воды распадаются на ионы, то есть диссоциируют. Этот процесс называют самоионизацией или автопротолизом. Упрощенно его можно изобразить в виде



Образовавшиеся протоны (ионы  $\text{H}^+$ ) и гидроксидные ионы  $\text{OH}^-$  окружены определенным числом (оболочкой) полярных молекул воды, то есть гидратированы:  $\text{H}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^- \cdot m\text{H}_2\text{O}$ . Гидратированное состояние протона может быть представлено рядом аквакомплексов:  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ ,  $\text{H}_7\text{O}_3^+$ ,  $\text{H}_9\text{O}_4^+$ . Среди известных аквакомплексов преобладают ионы  $\text{H}_9\text{O}_4^+$  ( $\text{H}^+ \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ). Время жизни всех этих ионов в воде очень мало, поскольку протоны постоянно мигрируют от одних молекул воды к другим. Обычно в уравнениях для простоты применяют только катион состава  $\text{H}_3\text{O}^+$  ( $\text{H} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), называемый ионом гидроксония. Процесс диссоциации воды с учетом гидратации протона и образования иона гидроксония может быть записан так:  $2 \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ .

Вода является слабым электролитом, степень диссоциации которого при 25 °С (298 К) составляет  $1,8 \cdot 10^{-9}$ . В отличие от сильных электролитов ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NaCl}$  и др.), растворы которых при невысоких концентрациях состоят только из ионов, в растворах слабых электролитов ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{HgCl}_2$  и др.) устанавливается равновесие двух процессов: диссоциации молекул на ионы и рекомбинации противоположно заряженных ионов в нейтральные молекулы. Для воды такое равновесие характеризуется константой диссоциации воды ( $K_{\text{д}}$ ). Величина  $K_{\text{д}}$  связывает активные концентрации участвующих в процессе диссоциации ионов и молекул. Активные концентрации (активности) ионов и молекул учитывают отклонение растворов от идеальных систем. В идеальной системе каждый компонент ведет себя независимо от других компонентов.



Поскольку степень диссоциации воды очень мала, то активности ионов водорода, гидроксида и молекул воды можно принять равными их концентрациям. Тогда уравнение для определения  $K_d$  имеет вид:

$$K_d = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = \text{const при } T = \text{const}, \quad (20)$$

где  $[H^+]$ ,  $[OH^-]$ ,  $[H_2O]$  — концентрации ионов водорода, гидроксида и молекул воды соответственно моль/л. При 25 °С (298 К) константа диссоциации воды составляет  $1,8 \cdot 10^{-16}$  моль/л.

С учетом того, что молярная концентрация воды  $[H_2O] = [1000 \text{ г/л} : 18,06 \text{ г/моль}] = 55,56 \text{ моль/л}$ , решим уравнение (20) относительно произведения концентрации водородных и гидроксидных ионов:

$$[H^+][OH^-] = K_d [H_2O] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 1 \cdot 10^{-14} (\text{моль/л})^2. \quad (21)$$

Произведение концентраций водородных и гидроксидных ионов есть величина постоянная при данной температуре. Эта величина носит название ионного произведения воды ( $K_w$ ). Постоянство ионного произведения воды означает, что в любом водном растворе всегда имеется оба вида ионов ( $H^+$  и  $OH^-$ ).

В нейтральных средах концентрации водородных и гидроксидных ионов равны и составляют при 25 °С (298 К):

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w} = \sqrt{10^{-14}} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}. \quad (22)$$

При растворении в воде кислот концентрация ионов водорода возрастает и среда становится кислой. При этом концентрация ионов  $OH^-$  в растворе уменьшается, но ионное произведение воды остается неизменным. В кислой среде  $[H^+] \geq 10^{-7}$  моль/л, а  $[OH^-] \leq 10^{-7}$  моль/л. При растворении в воде оснований среда становится щелочной. В щелочной среде  $[H^+] \leq 10^{-7}$  моль/л, а  $[OH^-] \geq 10^{-7}$  моль/л. Для удобства на практике для оценки степени кислотности или щелочности среды принимают водородный pH (читается пэ-аш) или гидроксидный pOH (читается пэ-о-аш) показатели. Водородный или гидроксидный показатели качества среды есть отрицательный десятичный логарифм концентрации ионов водорода или гидроксидных ионов в растворе:  $pH = -\lg [H^+]$ ,  $pOH = -\lg [OH^-]$  соответственно. Так как при 25 °С  $[H^+][OH^-] = 10^{-14} (\text{моль/л})^2$  и  $\lg [H^+] + \lg [OH^-] = -14$ , в водных раство-



рах  $pH + pOH = 14$ . В нейтральных средах  $pH = 7$ , кислых —  $pH < 7$ , щелочных —  $pH > 7$ . Зная величину  $pOH$ , можно рассчитать значение  $pH$  и наоборот.

Следует отметить, что обозначение  $(p)$  используется настолько широко, что необходимо выработать некоторый навык обращения с ним. Для этого символами  $X$  и  $pX$  обозначим переменные в общем виде.

1. Для перевода величины  $X$  в  $pX$  запишем величину  $X$  в форме

$$X = a \cdot 10^b, \quad (23)$$

где  $b$  — целое число,  $a$  — любое число между 1 и 9,99.

Прологарифмируем обе части уравнения (23) и изменим его знак:

$$pX = -\lg X = -\lg (a \cdot 10^b) = -(\lg a + \lg 10^b) = -(\lg a + b). \quad (24)$$

2. Для перевода величины  $pX$  в  $X$  запишем

$$-pX = c + d, \quad (25)$$

где  $c$  — положительная десятичная дробь, имеющая значения от 0 до 0,99, а  $d$  — целое число, равное наибольшему (наиболее положительному) целому числу, содержащемуся в минус  $pX$ . Тогда

$$X = 10^{-pX} = 10^{c+d} = 10^c \cdot 10^d. \quad (26)$$

Если речь идет о  $pH$ , проиллюстрируем применение уравнений (23–26) для удобства расчетов двумя следующими примерами.

**Пример 1.** Раствор содержит  $3,00 \cdot 10^{-4}$  моль/л  $H^+$ -ионов ( $X$ ). Определите его  $pH$  ( $pX$ ).

По уравнению (23) запишем  $X = a \cdot 10^b = 3,00 \cdot 10^{-4}$ . Согласно уравнению (24)

$$\begin{aligned} pH (pX) &= -\lg X = -\lg (3,00 \cdot 10^{-4}) = -(\lg 3,00 + \lg 10^{-4}) = \\ &= -[0,48 + (-4)] = 3,52. \end{aligned}$$

**Пример 2.**  $pH$  ( $pX$ ) раствора равен 7,6. Определите концентрацию  $H^+$ -ионов ( $X$ ).

По уравнению (25) запишем:  $-pX = c + d = -7,6 = c + d$ ; наибольшее целое число, содержащееся в минус 7,6, есть минус 8, так что  $d = -8$ , отсюда:  $-7,6 = c + (-8)$ ,  $c = 8 - 7,6 = 0,4$ .

По уравнению (26):

$$[\text{H}^+] (\text{X}) = 10^{-\text{pH} (\text{pX})} = 10^{-7,6} = 10^{0,4+(-8)} = 10^{0,4} \cdot 10^{-8} = 2,5 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л.}$$

Ионное произведение воды  $K_w$ , как было отмечено выше, зависит от температуры. С ее повышением ионное произведение растет, при этом увеличиваются и концентрации  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ -ионов. Изменяется и величина pH. Если при 25 °C ( $K_w = 10^{-14}$  (моль/л)<sup>2</sup>) величина pH равна 7, то при 50 °C ( $K_w = 5,47 \cdot 10^{-14}$  (моль/л)<sup>2</sup>) в соответствии с уравнением (22) она составит

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg \sqrt{K_w} = -\lg \sqrt{5,47 \cdot 10^{-14}} = 6,63. \quad (27)$$

Водородный показатель играет важную роль в жизнедеятельности организма. Так, для организма человека нормой считаются величины pH: в сыворотке крови  $7,40 \pm 0,05$ , слезах  $7,4 \pm 1$ , слюне  $6,35 \dots 6,85$ , желудочном соке  $0,9 \dots 1,1$ . Отклонение pH от нормальных значений приводит к расстройству жизнедеятельности организма. Приведем значения pH для ряда общеизвестных водных растворов: вина — 3,5; кофе — 5; молока — 6,7; морской воды — 8,6.

В сельском хозяйстве pH характеризует кислотность почв, засухо- и морозоустойчивость растений, а также является важнейшим гидрохимическим, гидрогеологическим и, что особенно важно, экологическим показателем природных вод.

Следует отметить, что водяной пар диссоциирует с образованием водорода и кислорода по следующей реакции:



Константа диссоциации водяного пара очень мала и при температуре 298 К составляет  $8,88 \cdot 10^{-41}$ . Константа диссоциации водяного пара приближается к единице лишь при температуре выше 4000 К.

Константа диссоциации воды  $K_d$  связана со степенью ее диссоциации ( $\alpha$ ) и концентрацией  $\text{H}^+$ -ионов следующими соотношениями (следствия закона Оствальда):

$$K_d = \alpha^2 [\text{H}_2\text{O}], \quad (29)$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_d}{[\text{H}_2\text{O}]}} \quad (30)$$

$$[\text{H}^+] = \alpha [\text{H}_2\text{O}] = \sqrt{K_d [\text{H}_2\text{O}]} \quad (31)$$

**Пример 3.** Определить степень диссоциации воды, если  $K_d = 1,8 \cdot 10^{-16}$ , а  $[H_2O] = 55,56$  моль/л, температура 25 °С.

В соответствии с уравнением (30):

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_d}{[H_2O]}} = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-16}}{55,56}} = \sqrt{3,24 \cdot 10^{-18}} = 1,8 \cdot 10^{-9}.$$

**Пример 4.** Определить концентрации  $H^+$  и  $OH^-$  в воде, если  $\alpha = 1,8 \cdot 10^{-9}$ , а  $[H_2O] = 55,56$  моль/л, температура 25 °С.

В соответствии с уравнением (31):

$$[H^+] = \alpha [H_2O] = 1,8 \cdot 10^{-9} \cdot 55,56 = 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

### 1.3.2. Кисотно-основные свойства

Кисотно-основные реакции играют заметную роль в электрохимии, коллоидной химии, коррозии, очистке воды и многих других областях химии. Существуют различные способы определения понятий «кислота» и «основание». В одном из них, предложенном Льюисом, *основание* определяется как вещество, способное отдавать электронную пару другому веществу, называемому кислотой. *Кислотой* называют вещество, способное образовывать ковалентную связь с основанием в результате присоединения принадлежащей ему пары электронов. Согласно данному определению, к кислотно-основной относится реакция образования активированного комплекса при взаимодействии ацетат-иона и иона гидроксония:



Продукты кислотно-основных реакций Льюиса обычно называют *аддуктами*. В приведенном уравнении в формулах исходного основания и аддукта указана электронная пара, отдаваемая основанием и присоединяемая кислотой.

В способе, предложенном Бренстедом — Лоури, *кислота* — это вещество, способное отдавать протоны (т. е. быть донором протонов), а *основание* — вещество, способное их присоединять (то есть акцептор протонов). Различие между этими двумя определениями состоит в том, что многие вещества являются кислотами Льюиса, но не яв-

ляются кислотами Бренстеда — Лоури. В качестве примера приведем следующую реакцию:



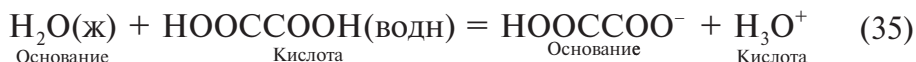
В реакции (33) негидратированный ион меди (II) является кислотой Льюиса, поскольку он присоединяет пару электронов, но не является кислотой Бренстеда — Лоури, потому что не способен быть донором протона.

В настоящем учебном пособии особое внимание уделяется реакциям переноса протонов и изменению pH, поэтому в дальнейшем будем применять определение Бренстеда — Лоури: *кисотно-основная реакция* заключается в переносе протона от одного вещества (кислоты) к другому (основанию). Более того, в кислотно-основной реакции всегда происходит взаимодействие кислоты с основанием и образуются другие кислота и основание.

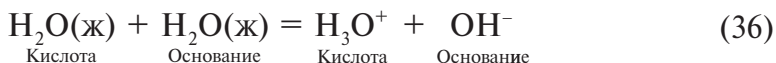
Вещество называется *амфотерным* (амфолитом), если оно ведет себя и как кислота, и как основание. Вода — амфотерна, она может быть кислотой, отдавая протон такому основанию, как оксалат-ион:



но может быть и основанием, принимая протон от кислоты, например щавелевой:



Будучи и кислотой, и основанием, амфолит может реагировать сам с собой:



Такая реакция между двумя молекулами растворителя называется реакцией автопротолиза.

---

## ФИЗИКОХИМИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

---

### 2.1. Молекулярно-кинетические свойства

---

#### 2.1.1. Броуновское движение

**В**се молекулярно-кинетические свойства воды вызваны хаотическим тепловым движением молекул дисперсионной среды, которое складывается из поступательного, вращательного и колебательного движений молекул.

Молекулы жидкой и газообразной дисперсионной среды находятся в постоянном движении и сталкиваются друг с другом. Среднее расстояние, которое проходит молекула до столкновения с соседней, называют *средней длиной свободного пробега*. Для молекул воздуха при 298 К она составляет 71 нм, а при 293 К — 20 нм. Из приведенных данных следует, что длина свободного пробега значительно превышает размеры самих молекул ( $< 1$  нм).

Молекулы обладают различной кинетической энергией. Тем не менее при данной температуре среднее значение кинетической энергии молекул остается всегда постоянным. Флуктуация значений кинетической энергии молекул дисперсионной среды (то есть отклонение от среднего) и является причиной молекулярно-кинетических свойств. Молекулярно-кинетические свойства проявляются в жидкой и газообразной дисперсионной среде, молекулы которой обладают определенной подвижностью.

*Броуновским* называют непрерывное, хаотическое, равновероятное для всех направлений движение мелких частиц, взвешенных в жидкости или газах, за счет воздействия молекул дисперсионной среды. Аэрозольную частицу диаметром 100 нм окружают примерно  $10^5$  газовых молекул, частота колебаний которых (применительно к двухатомным молекулам) составляет  $10^{14} \text{ с}^{-1}$ . Следовательно, одна аэрозольная частица за счет газовых молекул может испытать  $10^{19}$  ударов за 1 с. Если бы сила ударов, которые получает частица со всех сторон, была равной, то частица «топталась» бы на месте.

Мельчайшие частицы незначительной массы испытывают неодинаковые удары со стороны молекул дисперсионной среды, вследствие чего возникает результирующая сила  $F$ , которая заставляет частицы двигаться. Направление этой силы непрерывно меняется, поэтому частицы совершают хаотическое движение.

Связь между хаотическим движением частиц дисперсной фазы с молекулярно-кинетическими свойствами дисперсионной среды установлена А. Эйнштейном и М. Смолуховским.

В основу их расчетов был взят не истинный путь частиц дисперсной фазы, а сдвиг частиц. Если путь частицы определяется ломаной линией, то сдвиг  $x$  характеризует изменение координат частиц за определенный отрезок времени. Средний сдвиг для частиц высокодисперсных систем размером  $10^{-3} \dots 10^{-1}$  мкм (или 1...100 нм) может достигать нескольких миллиметров. Для среднедисперсных систем средний сдвиг составляет единицы или доли микрометров. Если размер частицы превышает 10 мкм, то броуновским движением можно пренебречь. Это обстоятельство является одним из факторов, ограничивающим верхний размер среднедисперсных систем значением 10 мкм.

### 2.1.2. Диффузия

*Диффузией* называют самопроизвольное распространение вещества из области с большей концентрацией в область с меньшей концентрацией. Различают следующие виды диффузии: молекулярную, ионную и коллоидных частиц.

Скорость перемещения вещества пропорциональна градиенту концентрации и площади  $B$ , через которую происходит движение диффузионного потока, то есть

$$\frac{dm}{d\tau} = -D \frac{dv}{dx} B; \quad dm = -D \frac{dv}{dx} B d\tau. \quad (37)$$

Скорость диффузии ( $dm/d\tau$ ) — величина положительная, а градиент концентрации ( $dv/dx$ ) — отрицателен; по этой причине перед правой частью уравнения (37) ставится знак минус.

Коэффициент пропорциональности  $D$  называют коэффициентом диффузии. Уравнение (37) является основным уравнением диффузии в дифференциальной форме. Оно справедливо для всех видов диффузии. Интегрируя уравнение (37), получим

$$m = -D \frac{dv}{dx} B \tau. \quad (38)$$

Формула (38) соответствует первому закону диффузии Фика. Если  $-dv/dx = 1$ ;  $B = 1$  и  $\tau = 1$ ; то  $m = D$ , то есть коэффициент диффузии численно равен массе диффундирующего вещества, когда градиент концентрации, площадь сечения диффузионного потока и время равны единице. Следует говорить лишь о численном равенстве, так как размерность коэффициента диффузии [ $\text{м}^2/\text{с}$ ] не соответствует размерности массы.

Коэффициенты различных видов диффузии имеют следующие значения,  $\text{м}^2/\text{с}$ :

ионная .....	$10^{-8}$
молекулярная .....	$10^{-9}$
коллоидных частиц .....	$10^{-10}$

Коллоидные частицы характеризуются минимальным коэффициентом диффузии. Это означает, что диффузия коллоидных частиц более затруднена по сравнению с молекулярной и ионной. Так, например, скорость диффузии частиц карамели, дисперсной фазой которой является коллоидный раствор, в 100...1000 раз меньше скорости диффузии молекул сахара, формирующих молекулярный раствор. В газах коэффициент диффузии увеличивается до  $10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$ , а в твердых телах снижается до  $10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$ .

Диффузия оказывает влияние на механизм и скорость химических реакций, а также на ряд физико-химических процессов: мембранных, испарения, конденсации, кристаллизации, растворения, набухания, горения, каталитических, хроматографических, люминисцентных, электрических и оптических (в полупроводниках), образования двой-

ного электрического слоя, фотографических для быстрого получения позитивного изображения и многих других.

Закономерностям, характерным для диффузии, подчиняются процессы распространения элементов в земной коре и во Вселенной, а также процессы жизнедеятельности клеток и тканей живых организмов и растений (например, поглощение клетками корневой системы Na, P и K — основных элементов питания растений).

### 2.1.3. Осмотическое давление

При разделении двух растворов различной концентрации или раствора и чистого растворителя полупроницаемой перегородкой (мембраной) возникает поток растворителя от раствора с меньшей концентрацией к раствору с большей концентрацией. Этот процесс называют *осмосом*.

Осмоз характерен не только для истинных, но и для коллоидных растворов. Схема осмоса приведена на рис. 14.

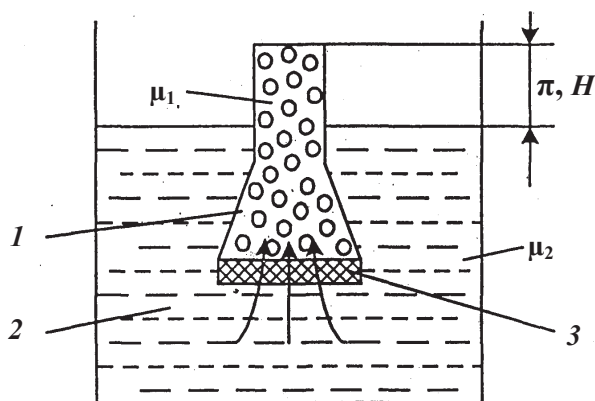


Рис. 14. Схема осмоса:

1 — сосуд с истинным или коллоидным раствором; 2 — емкость с чистой жидкостью (растворителем); 3 — полупроницаемая перегородка (мембрана);  $\mu_1$  — химический потенциал растворителя в растворе;  $\mu_2$  — химический потенциал чистого растворителя

В сосуд 1, имеющий полупроницаемую перегородку 3, помещен истинный или коллоидный раствор. Полупроницаемая перегородка способна пропускать растворитель или дисперсионную среду, но является препятствием для растворенных веществ или коллоидных ча-



стиц. С наружной стороны перегородки находится чистая жидкость (растворитель). Концентрация растворителя по обе стороны мембраны будет различной. Внутри сосуда 1 часть раствора занимают молекулы растворенного вещества или частицы дисперсной фазы, поэтому концентрация жидкости (растворителя или дисперсионной среды) там будет меньше, чем в емкости 2 с чистой жидкостью. Жидкость из области с более высокой концентрацией растворителя будет самопроизвольно перемещаться в область с меньшей концентрацией, то есть из емкости 2 в емкость 1. Это перемещение на рис. 14 показано стрелками.

**Кинетическая трактовка осмотического переноса.** В соответствии с теорией Я. И. Френкеля молекулы в жидкостях находятся в колебательном движении около временных положений равновесия. Диффузия молекул происходит за счет скачков отдельных молекул из одного временного положения равновесия в другое.

На рис. 15 изображена часть мембраны, с одной стороны которой находятся молекулы воды, а с другой — и молекулы воды, и частицы большего размера.

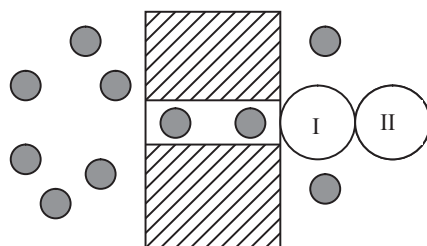


Рис. 15. Схема осмотического переноса воды через полупроницаемую мембрану:

● — молекулы воды; ○ — ионы и молекулы растворенного вещества; I, II — возможные положения равновесия частицы растворенного вещества

Если в какой-то момент времени растворенная в воде частица займет положение I, то показанная на рис. 15 пора будет закрыта. Через нее полностью прекратится перенос молекул воды. В какой-то следующий момент времени растворенная в воде частица из положения I скачком займет положение II. В результате образуется вакансия в положении I. В точку I с определенной вероятностью могут попасть молекулы воды как из раствора, так и из поры. Сразу же после перемещения растворенной частицы из положения I в положение II возникает возможность для скачка молекул из поры мембраны в раствор. Веро-

ятность попадания воды из раствора в пору мембраны в этот период времени близка к нулю.

Число ударов молекул растворителя в мембрану со стороны более разбавленного раствора больше, чем со стороны более концентрированного раствора. Это избыточное число ударов является причиной перемещения растворителя через поры мембраны туда, где его концентрация меньше, то есть в область истинного или коллоидного раствора.

**Термодинамическое объяснение осмотического переноса.** Химический потенциал  $\mu$  (Дж/моль) является термодинамической функцией, характеризующей состояние какой-либо частицы в фазе определенного состава при определенных внешних условиях. Значение химического потенциала определяет способность частицы к выходу из фазы, например из жидкой в газообразную или кристаллическую. Чем больше величина  $\mu$ , тем выше способность частицы покинуть фазу. Способность молекул растворителя к выходу из фазы, включающей только молекулы растворителя, выше аналогичной способности молекул растворителя покинуть раствор, в котором часть молекул растворителя связана с молекулами растворенного вещества. Соответственно химический потенциал чистого растворителя  $\mu_2$  больше химического потенциала растворителя в растворе  $\mu_1$ . Процесс идет самопроизвольно в сторону меньшего химического потенциала до тех пор, пока не произойдет выравнивание химических потенциалов, то есть до достижения условия  $\mu_2 = \mu_1$ . Растворитель из емкости 2 переходит в сосуд 1 (см. рис. 14).

В результате перемещения жидкости в емкости 1 создается избыточное давление  $\pi$ , называемое осмотическим. Растворитель, проникающий в сосуд 1, поднимает уровень жидкости на высоту  $H$ , что компенсирует давление чистого растворителя в сторону раствора. Наступает момент, когда вес столба жидкости в области раствора уравнивается давлением растворителя. Дальнейшего изменения уровня уже не произойдет, а вес столба жидкости над уровнем растворителя будет служить мерой осмотического давления.

*Осмотическое давление* возникает при движении чистого растворителя в сторону раствора или более разбавленного раствора в сторону более концентрированного, а следовательно, связано с разностью концентраций растворенного вещества и растворителя.

Осмотическое давление — внутреннее давление растворенного вещества, численно равное тому внешнему давлению, которое нужно

приложить, чтобы прекратить осмос. При равновесии внешнее (гидростатическое) давление уравнивает осмотическое. В этом случае скорости прямого и обратного перехода молекул через полупроницаемую мембрану становятся равными.

Осмотическое давление не есть проявление какого-либо внешнего воздействия. Оно возникает самопроизвольно, как следствие молекулярно-кинетических свойств дисперсионной среды. Высота подъема жидкости  $H$  над первоначальным положением раствора количественно определяет осмотическое давление, которое обычно обозначают через  $\pi$ .

Осмотическое давление прямо пропорционально концентрации дисперсной фазы и обратно пропорционально размеру частиц этой фазы в третьей степени. Чем меньше размер частиц, тем значительнее осмотическое давление. Если, например, для коллоидных растворов диаметр частиц составляет 100 нм, а размер молекул растворенного вещества — 1 нм, то осмотическое давление молекулярных растворов по сравнению с коллоидными будет в  $10^6$  раз больше. Осмотическое давление истинных растворов значительно превышает осмотическое давление коллоидных растворов и составляет для сока сахарной свеклы 34,55 атм, экстракта кофе — 24,68 атм, фруктовых соков — 1,48 атм, 6 %-го сахара — 59,23 атм.

Таким образом, осмос, как и все молекулярно-кинетические свойства, характерен для высокодисперсных систем, размеры частиц дисперсной фазы которых не превышают 0,1 мкм.

**Уравнение Вант-Гоффа.** Вант-Гофф предположил, что для определения осмотического давления можно применить уравнение состояния идеального газа

$$\pi V = R T. \quad (39)$$

По Вант-Гоффу осмотическое давление раствора численно равно такому газовому давлению, которое имело бы растворенное вещество, будучи переведенным в газообразное состояние в том же объеме и при той же температуре. Поскольку объем (разбавление) обратно пропорционален концентрации, то уравнение (39) можно записать в виде

$$\pi = i C R T, \quad (40)$$

где  $\pi$  — осмотическое давление, атм;  $i$  — коэффициент Вант-Гоффа (степень диссоциации растворенного вещества);  $R$  — универсальная

газовая постоянная, равная  $0,0821 \text{ л} \cdot \text{атм} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ ;  $T$  — абсолютная температура раствора, К;  $C$  — молярная концентрация растворенного вещества, моль/л.

Поскольку объем 1 моля газообразного вещества при нормальных условиях равен 22,4 л, то осмотическое давление раствора, содержащего один моль вещества, равно 22,4 атм. Если растворы характеризуются одинаковыми осмотическими давлениями, то по Вант-Гоффу такие растворы называют изотоническими. Независимо от природы растворенного вещества изотоничность является следствием одинакового числа частиц в растворе. Поскольку при растворении реальное число частиц может отличаться от числа растворенных молекул, Вант-Гофф ввел понятие изотонического коэффициента  $i$ . По определению это отношение числа всех частиц к числу растворенных молекул. Например, в бензольном растворе уксусной кислоты  $i < 1$ , ибо в этом растворе число частиц меньше числа молекул в результате реакции ассоциации в соответствии с уравнением  $2 \text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons (\text{CH}_3\text{COOH})_2$ . В водном растворе уксусная кислота диссоциирует по уравнению  $\text{CH}_3\text{COOH} = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$  и число частиц становится больше числа молекул,  $i > 1$ .

Для приближенного расчета осмотического давления можно воспользоваться эмпирическим соотношением  $\pi = 0,816 C$ , где  $\pi$  — осмотическое давление, атм;  $C$  — концентрация раствора, г/л. Например, для морской воды, содержащей 35 г/л солей, оно составляет примерно 28 атм.

**Пример.** Измеренное при  $25^\circ\text{C}$  осмотическое давление 0,1 М раствора сахара в воде равно 2,47 атм. Сравните это значение с расчетным по уравнению Вант-Гоффа. Степень диссоциации растворенного вещества примем равной единице (число частиц растворенного вещества равно числу растворенных молекул).

**Решение.** Определим осмотическое давление по уравнению (40):

$$\pi = i C R T = 1 \cdot 0,1 \cdot 0,0821 \cdot 298 = 2,45 \text{ атм.}$$

Величина измеренного осмотического давления практически совпадает с расчетной.

Осмоз играет очень важную роль в биологических процессах, обеспечивая поступление воды в клетки и другие структуры. Если осмотическое давление выше внутриклеточного, то оно называется гипертоническим. Гипертонические растворы сахара (сироп) и соли (рассол)

широко применяют для консервирования продуктов, так как вызывают гибель микроорганизмов.

Если внешнее давление  $p$ , приложенное к более концентрированному раствору, выше осмотического  $\pi$ , то есть  $p > \pi$ , то скорость перехода молекул растворителя из концентрированного раствора будет больше и растворитель начнет переходить в разбавленный раствор (или чистый растворитель). Этот процесс, называемый обратным осмосом, широко используют для очистки природных и сточных вод, разделения смесей растворенных веществ и для получения питьевой воды из морской.

Иногда обратный осмос называют термином «гиперфильтрация». Последний термин не является удачным, так как греческое слово «*hyper*» и латинское «*ultra*» имеют одно и то же значение. Поэтому «гиперфильтрация» и «ультрафильтрация» являются синонимами, что неправильно, так как обратный осмос и ультрафильтрация имеют существенные различия.

Сравнительно недавно арсенал мембранных методов пополнился промежуточным методом, который был назван нанофильтрацией. Название указывает на порядок размеров удерживаемых частиц (1 нм). Для нанофильтрации требуется давление от 8 до 13 атм.

## 2.2. Истинные растворы

### 2.2.1. Химическое равновесие

**Определение.** *Раствор* — это гомогенная система, в которой одно вещество равномерно распределено в среде другого или других веществ. Растворы бывают газообразными, жидкими и твердыми. В случае жидких растворов различают растворитель и растворенное вещество. Но иногда такое подразделение становится условным (например, если одна жидкость смешивается с другой).

При растворении происходит взаимодействие между компонентами раствора, которое зависит от полярности молекул компонентов. В полярных молекулах, например в молекулах воды, электрический заряд распределен асимметрично, то есть молекулы представляют собой диполи. В органических молекулах полярность создается за счет присут-

ствия электрофильных элементов O, S, N, P. Неполярные органические молекулы — это, как правило, либо чистые углеводороды, либо вещества с преобладающей углеводородной частью, в которых электронное облако распределено равномерно и дипольной структуры нет.

Как известно, «подобное растворяется в подобном», то есть чем ближе полярные (или неполярные) свойства компонентов, тем лучше их взаимная растворимость. Так, сахароза (полярное вещество) хорошо растворяется в воде (тоже полярной жидкости). Зато масло (неполярное вещество) в воде не растворяется.

*Раствор называется идеальным*, если в нем все виды межмолекулярных взаимодействий одинаковы по характеру и силе. В отличие от идеальных газов, здесь предполагается, что между молекулами системы есть одинаковые взаимодействия. В реальных растворах межмолекулярные взаимодействия неодинаковы по характеру и силе. На свойства реальных растворов влияют как силы взаимодействия между одинаковыми молекулами, так и силы взаимодействия между разнородными молекулами. В полном объеме информация о всех межмолекулярных взаимодействиях в растворах пока отсутствует. В этой связи большая часть настоящей главы относится к описанию свойств идеальных растворов.

К идеальным растворам по своим свойствам приближаются разбавленные растворы с низкой концентрацией растворенного вещества, в которых молекулы получают возможность распределяться по всему объему более равномерно на большом расстоянии друг от друга, что уменьшает вероятность взаимодействия между молекулами растворенного вещества.

В водных растворах протекают многие химические реакции, в том числе широко применяемые в процессах очистки природных и сточных вод, обменные и окислительно-восстановительные. Так как на равновесие и скорость протекания этих реакций оказывают влияние как растворитель, так и растворенное вещество, процессы взаимодействия между ними в водных растворах имеют свои особенности. Важнейшие из них рассмотрим более подробно.

**Особенности образования.** Несмотря на то, что какие-либо строгие количественные соотношения между растворенным веществом и растворителем при их взаимодействии не соблюдаются, растворы нельзя рассматривать просто как механические смеси. Д. И. Менделеев в 1887 г. высказал мысль, что по некоторым признакам они близ-

ки к химическим соединениям. В частности, при растворении всегда поглощается и выделяется энергия (теплота растворения) и происходит изменение объема. И тот и другой эффекты, как правило, невелики, но в отдельных случаях становятся весьма заметными. Например, при смешении спирта с водой всегда наблюдается некоторое уменьшение объема. При растворении азотнокислого аммония жидкость сильно охлаждается, а при растворении гидроксида калия — сильно разогревается.

Исследование растворов различными физическими и химическими методами позволило установить наличие во многих из них так называемых сольватов (в частном случае водных растворов — гидратов), представляющих собой более или менее прочные соединения (ассоциаты) частиц растворенного вещества с молекулами растворителя. Образование сольватов может быть обнаружено непосредственным наблюдением. Например, газообразный иод имеет фиолетовую окраску. Такая же окраска сохраняется при растворении его в бензине. Спиртовой же раствор иода имеет темно-коричневый цвет. Изменение окраски указывает на наличие взаимодействия между молекулами иода и спирта с образованием сольватов.

Сольваты легче образуются и обладают большей устойчивостью при взаимодействии сильно полярных молекул растворенного вещества и растворителя. Так как из всех обычных растворителей наиболее полярными молекулами обладает вода, чаще всего приходится иметь дело с гидратами. Гидратная вода иногда настолько прочно связана с частицами растворенного вещества, что при выделении последнего из растворов входит в состав его кристаллов. Такие кристаллические образования, содержащие в своем составе воду, называются *кристаллогидратами*. Сама вода, входящая в структуру кристаллогидратов, называется *кристаллизационной*. Состав кристаллогидратов обычно выражают, указывая при формуле вещества число молекул кристаллизационной воды, приходящееся на одну его молекулу. Например, формула кристаллогидрата сернокислой меди (медного купороса) имеет вид  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , формула кристаллической соды —  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Состав гидратов в растворе переменен. Наряду с гидратами в растворе есть и свободные молекулы воды.

**Насыщенные и ненасыщенные растворы.** Процесс растворения тесно связан с диффузией. При внесении, например в воду твердого вещества, часть его молекул растворяется, то есть отходит от поверх-



ности, и в результате диффузии распределяется по всему объему растворителя. Далее с поверхности снимается новый слой молекул, которые снова распределяются по всему объему и т. д. Растворение должно было бы продолжаться подобным образом до полного исчезновения любого количества твердого вещества, если бы одновременно не происходил обратный процесс — выделение молекул из раствора. Находящиеся в непрерывном движении молекулы при столкновениях с поверхностью растворяемого вещества могут задержаться на ней и вновь образовать слой. Такое обратное их выделение будет иметь место тем в большей степени, чем выше концентрация раствора. В процессе растворения твердого вещества концентрация раствора постепенно возрастает. При этом она достигает величины, при которой в единицу времени выделяется столько же молекул, сколько растворяется. Раствор с такой равновесной концентрацией растворенного вещества называется насыщенным.

Равновесие в системе «растворяемое вещество — насыщенный раствор» является динамическим. Такая система при постоянных внешних условиях может без видимых изменений существовать сколь угодно долго. Непосредственно прилегающий к растворяемому веществу тонкий слой жидкости в течение короткого отрезка времени становится насыщенным. Дальнейшее растворение происходит лишь по мере диффузии из него молекул растворенного вещества. Вследствие медленного течения диффузии процесс растворения идет долго. Для более быстрого растворения уменьшают толщину диффузионного слоя перемешиванием раствора.

Всякий раствор, концентрация которого меньше концентрации насыщенного раствора, является ненасыщенным. В противоположность насыщенному такой раствор при неизменных внешних условиях может растворить еще некоторое количество вещества. В практике водоочистки встречаются следующие понятия: раствор, содержащий много растворенного вещества, называется крепким, а раствор, содержащий мало растворенного вещества, — разбавленным; очень крепкие растворы называются концентрированными.

**Пересыщенные растворы.** Для многих (но далеко не для всех) веществ свойственно образование пересыщенных растворов. Они характеризуются тем, что содержание растворенного вещества в них больше, чем необходимо при нормальной растворимости в данных условиях. Пересыщенный раствор может образоваться, например, в результа-



те охлаждения раствора, насыщенного при более высокой температуре. Такие растворы являются неустойчивыми системами, способными существовать только при отсутствии соприкасающейся с ним твердой фазы растворенного вещества. При внесении в пересыщенный раствор «затравки» в виде кристаллика растворенного вещества весь избыток последнего (по сравнению с содержанием растворенного вещества, соответствующим концентрации насыщенного раствора) тотчас же выпадает в осадок.

Причина возможности существования пересыщенных растворов заключается в трудности первоначального возникновения центров кристаллизации. Для их образования необходимо, чтобы беспорядочно движущиеся частицы растворенного вещества сгруппировались в какой-то точке раствора именно в том порядке, какой характерен для данного кристалла. Очевидно, что подобная закономерность группировки для разных веществ осуществима с разной степенью легкости и в отдельных случаях может пройти очень медленно. Внесенная в пересыщенный раствор «затравка» является центром, от которого кристаллизация распространяется по всему объему раствора. Этот прием часто используют для процессов очистки растворов.

**Способы выражения концентрации растворов.** Для измерения концентрации растворенного вещества служит ряд единиц. В технологии обработки воды обычно пользуются количеством миллиграммов в литре (мг/л) или микрограммов в литре (мкг/л).

Иногда концентрацию обозначают числом миллиграммов или микрограммов в килограмме. Для весьма разбавленных водных растворов обе величины практически идентичны, так как плотность таких растворов без существенной погрешности можно считать равной единице. Однако при растворах повышенной концентрации смешивать эти единицы обозначения концентраций совершенно недопустимо. Часто выражают концентрацию раствора в процентах, а при химических анализах — в молярностях, моляльностях и нормальностях.

Процентное содержание показывает, какое массовое количество вещества содержится в 100 массовых частях раствора (не растворителя!). Например, выражение «10 %-й раствор соли» означает, что в 100 г раствора содержится, то есть растворено, 10 г твердой соли. Для приготовления такого раствора было бы неправильно, как это, к сожалению, часто делают, смешать 100 мл воды с 10 г соли. Таким путем можно получить не 10 %-й, а всего лишь 9,09 %-й раствор. Для полу-

чения 10 %-го раствора надо растворить 10 г соли в 90 г воды, так как плотность воды при обычных температурах можно принять равной 1. Если же взять 100 мл воды, то для приготовления 10 %-го раствора надо взять не 10, а 11,1 г соли.

*Молярная концентрация* — это количество вещества в молях, растворенного в 1 литре раствора. Сокращенно единицу молярной концентрации обозначают М ( $1 \text{ М} = 1 \text{ моль/л}$ ). Например, запись 0,1 М НСl означает децимолярный (0,1 моль/л) раствор НСl.

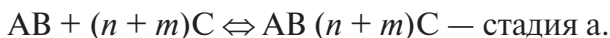
*Моляльная концентрация* — это количество вещества в молях, растворенного в 1 кг растворителя (не раствора!). Сокращенное обозначение единицы моляльности Мн ( $1 \text{ Мн} = 1 \text{ моль/кг}$ ). Этот способ выражения концентрации раствора в технике почти не используется.

*Нормальная концентрация* — это количество вещества в грамм-эквивалентах растворенного в 1 литре раствора. Сокращенно единицу нормальной концентрации обозначают как н. ( $1 \text{ н.} = 1 \text{ г-экв/л}$ ).

Раствор, содержащий в 1 литре 1 г-экв растворенного вещества, называется однонормальным, или нормальным раствором (1 н.). Разбавленные в 10 и 100 раз растворы называются соответственно деци- и сантинормальным (обозначения 0,1 н. и 0,01 н.). Пользуясь нормальными концентрациями растворов, можно рассчитать, в каких объемных отношениях они должны быть смешаны, чтобы растворенные вещества прореагировали без остатка. Соотношения между всеми единицами для измерения концентраций приведены в справочной литературе по аналитической химии.

**Стадии растворения.** Взаимодействие между молекулами и ионами растворяемого вещества и молекулами растворителя (сольватация) состоит из нескольких процессов, протекающих последовательно или одновременно: молекулярной диссоциации, образования сольватов и электролитической диссоциации. В зависимости от типа растворяющихся веществ число стадий может изменяться. Так, в случае ионных кристаллов стадии образования сольватов и электролитическая диссоциация совмещены.

Процесс молекулярной диссоциации происходит вследствие химического взаимодействия между молекулами растворяемого вещества АВ и  $(n + m)$  молекулами растворителя С с образованием сольватированной молекулы АВ  $(n + m)С$  по схеме:



Образующийся сольват диссоциирует на сольватированные ионы (стадия электролитической диссоциации):



Процесс сольватации может остановиться на любой стадии.

**Растворы неэлектролитов.** Если процесс сольватации останавливается на стадии (а), то система представляет собой раствор неэлектролита. Она характеризуется отсутствием ионов в растворе, и следовательно, раствор не обладает ионной электрической проводимостью. Разбавленные растворы неэлектролитов подчиняются законам идеальных растворов. Пример растворов неэлектролитов: раствор кислорода в воде, раствор сахара в воде.

**Растворы электролитов.** Если процесс сольватации протекает до стадии (б), то система является раствором электролита, то есть имеет место электролитическая диссоциация с образованием ионов. Идея этого процесса была выдвинута Аррениусом. Например, процесс диссоциации уксусной кислоты в воде протекает следующим образом:



Особенностью сольватов как химических соединений является то, что коэффициенты  $n$  и  $m$  меняются с изменением концентрации, температуры и других параметров раствора. Поэтому приведенные формулы сольватов не отражают их истинного стехиометрического состава, и в уравнениях химических реакций сольватированные ионы обычно записывают или  $CH_3COO^- \cdot H_2O$  и  $H^+ \cdot H_2O$ , или просто  $CH_3COO^-$  и  $H^+$ .

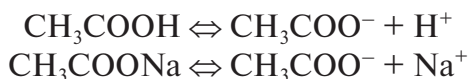
Примеры растворов электролитов: растворы щелочей, солей и неорганических кислот в воде, растворы ряда солей в жидком аммиаке.

**Степень диссоциации электролитов.** В растворах некоторых электролитов диссоциирует лишь часть молекул. Для количественной оценки степени диссоциации введено понятие степени диссоциации. Отношение числа молекул, диссоциированных на ионы, к общему числу молекул растворенного электролита называется *степенью диссоциации*  $\alpha$ . По степени диссоциации в растворах все электролиты делятся на две группы. К первой относят электролиты, степень диссоциации которых в растворах равна единице и почти не зависит от концентрации раствора. Их называют сильными электролитами. К сильным электролитам в водных растворах принадлежат подавляющее боль-

шинство солей, щелочей, а также некоторые кислоты. Электролиты, степень диссоциации которых в растворах меньше единицы и уменьшается с ростом концентрации, называют слабыми электролитами. К ним относят воду, ряд кислот и оснований. Более подробные сведения о процессах диссоциации слабых электролитов на примере воды приведены в разделе 1 настоящего учебного пособия. Здесь же следует отметить, что между этими двумя группами электролитов нет четкой границы. Одно и то же вещество в одном растворителе проявляет свойства сильного, а в другом — слабого электролита. Пример: хлорид лития и иодид натрия, имеющие ионную кристаллическую решетку, при растворении в воде ведут себя как типичные сильные электролиты; при растворении в ацетоне или уксусной кислоте эти вещества являются слабыми электролитами со степенью диссоциации в растворах меньше единицы.

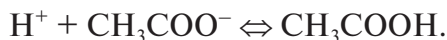
**Буферные растворы.** Для того чтобы изменить концентрацию ионов водорода в области от слабой щелочности до слабой кислотности, достаточно небольших количеств сильной кислоты или сильного основания. Например, если добавить одну каплю концентрированной кислоты к одному литру воды, то вода становится заметно кислой. Концентрация ионов водорода в воде увеличивается в 5000 раз. Добавление двух капель концентрированного раствора щелочи придает воде основной характер, поскольку содержание ионов водорода уменьшается более чем в миллион раз. Однако существуют и такие растворы, добавление к которым небольших количеств сильной кислоты или сильного основания вызывает лишь очень небольшое изменение концентрации ионов водорода.

Растворы, pH которых относительно мало изменяется при добавлении небольших количеств кислоты или основания, называются *буферными*. Слово «буферный» происходит от англ. *buffer* — смягчать, ослаблять. Буферные растворы обычно содержат слабую кислоту и ее соль, например  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ , или слабое основание и его соль, например  $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ . Рассмотрим процесс диссоциации слабой кислоты и ее соли:



Доля диссоциированной кислоты мала, а ее соль полностью диссоциирована, поэтому можно принять, что концентрация недиссо-

цированной кислоты примерно равна ее исходной концентрации, а концентрация ионов  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  равна концентрации соли. При добавлении в такой раствор сильной кислоты ее  $\text{H}^+$ -ионы связываются с  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  ионами в слабый электролит:



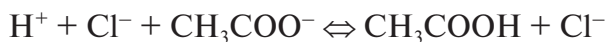
Образование слабого электролита при добавлении в буферный раствор кислоты обуславливает устойчивость его pH. Для расчета pH буферного раствора можно воспользоваться следующей формулой:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{д}} + \lg \frac{C_{\text{соли}}}{C_{\text{кислоты}}}, \quad (42)$$

где  $\text{p}K_{\text{д}}$  — отрицательный логарифм константы диссоциации слабой кислоты;  $C_{\text{кислоты}}$  и  $C_{\text{соли}}$  — концентрации слабой кислоты и ее соли, моль/л.

**Пример.** Рассчитаем pH буферного раствора  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ , в котором  $C_{\text{соли}} = C_{\text{кислоты}} = 0,1$  моль/л.,  $\text{p}K_{\text{д}} = 4,75$ .

В этом случае по уравнению (42)  $\text{pH} = \text{p}K_{\text{д}} = 4,75$ . Если в этот раствор добавить HCl концентрации  $10^{-2}$  моль/л, то по реакции



концентрация слабой кислоты  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в растворе увеличивается на  $10^{-2}$  моль/л, а концентрация ее соли уменьшается на  $10^{-2}$  моль/л. Согласно уравнению (42), pH раствора будет

$$\text{pH} = 4,75 + \lg \frac{0,1 - 10^{-2}}{0,1 + 10^{-2}} = 4,75 + \lg \frac{0,09}{0,11} = 4,67.$$

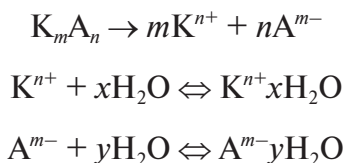
Следовательно, pH изменяется незначительно (на 0,08 единицы). Если бы это количество HCl добавить в дистиллированную воду, то ее pH изменился бы от 7 до 2 (на пять единиц). Значит, раствор  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$  проявляет буферные свойства. Буферирование играет важную роль в природе и технике. Так, в технологии очистки природных и сточных вод многие токсичные соединения переходят в осадок только при строго определенном значении pH.

**Гидролиз солей.** Гидролизом солей называют реакции обмена между водой и растворенными в ней солями. В результате протекания

процесса гидролиза соли в растворе появляется некоторое избыточное количество  $\text{H}^+$ - и  $\text{OH}^-$ -ионов, сообщающее раствору кислотные или щелочные свойства. Таким образом, процесс гидролиза соли обратен процессу нейтрализации, то есть процессу взаимодействия кислоты с основанием.

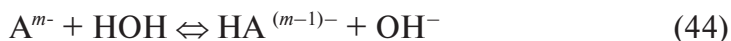
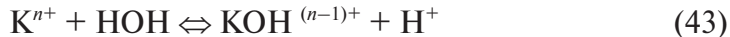
Гидролиз солей включает две стадии.

1. Полная электролитическая диссоциация соли с образованием гидратированных ионов:



Катионы связаны с молекулами воды донорно-акцепторной связью: донор — атомы кислорода, имеющие две неподеленные электронные пары, акцептор — катионы с вакантными орбиталями. Анионы связаны с молекулами воды водородной связью.

2. «Гидролиз по катиону» или «гидролиз по аниону»:



С водой возможна реакция лишь того иона, который с одним из ионов воды ( $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$ ) образует слабый электролит. Как правило, протекает либо реакция (43), либо реакция (44). В первом случае в растворе появляется избыток водородных ионов, во втором — гидроксидных ионов. В результате раствор либо подкисляется, либо подщелачивается. Таким образом, гидролизу подвергаются соли, образованные с участием слабых электролитов, и не подвергаются соли, образованные сильными кислотами и основаниями.

Показателем глубины протекания гидролиза является степень гидролиза  $\beta$ , представляющая собой отношение концентраций гидролизированных молекул  $c_{\text{гидр}}$  к исходной концентрации растворенных молекул электролита  $c$ :

$$\beta = c_{\text{гидр}}/c. \quad (45)$$

Степень гидролиза, как правило, невелика. Так, в 0,1 М растворе  $\text{CH}_3\text{COONa}$  при 298 К она составляет примерно  $10^{-4}$ , то есть в этом

растворе гидролизována лишь одна из десяти тысяч молекул. Причина столь низкой степени гидролиза заключается в том, что один из участников реакции — вода является очень слабым электролитом. Поэтому положение равновесия реакции гидролиза сильно смещено в сторону исходных веществ. Степень гидролиза возрастает с увеличением температуры и разбавлением раствора.

Гидролизу по катиону (43) подвергаются соли, образованные катионами слабых оснований и анионами сильных кислот:  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  и др.

**Пример 1.** Соль образована одновалентным катионом:



**Пример 2.** Соль образована двухвалентным катионом:

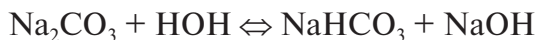


Гидролизу по аниону (44) подвергаются соли, образованные анионами слабых кислот и катионами сильных оснований:  $\text{KNO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,  $\text{NaClO}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  и др.

**Пример 3.** Соль образована одновалентным анионом:



**Пример 4.** Соль образована двухвалентным анионом:



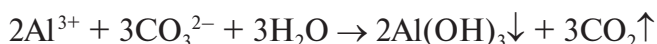
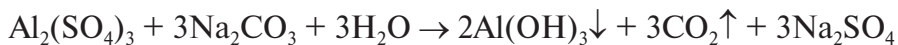


Из приведенных примеров следует, что для солей, образованных двухвалентными катионами и двухвалентными анионами, гидролиз протекает в две стадии. Каждая стадия характеризуется своими значениями степени гидролиза:  $\beta_1$  и  $\beta_2$ . Поскольку в этих реакциях (примеры 2 и 4) гидролиз протекает преимущественно по первой ступени,  $\beta_1 \gg \beta_2$ . Поэтому при расчете степени гидролиза достаточно исходить из первой ступени.

Существует ряд солей, которые при совместном их присутствии в растворе усиливают гидролиз друг друга, например  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ . В растворах последних, взятых порознь, устанавливаются равновесия:



Гидролиз солей ограничивается практически первой стадией. Если смешать растворы этих солей, то ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  уходят из сферы реакции в виде малодиссоциирующих молекул воды, что приводит к смещению обоих равновесий вправо и активизирует последующие ступени гидролиза. В итоге происходит образование основания  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и кислоты  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , которая неустойчива и разлагается с образованием диоксида углерода  $\text{CO}_2$  и воды. Реакция гидролиза в этом случае имеет вид:



Аналогично взаимодействуют соли железа (III) и хрома (III) с карбонатами щелочных металлов.

Гидролиз солей играет важную роль в природных, технологических процессах и в функционировании живых организмов. Примеры: расщепление пищи в желудочно-кишечном тракте идет по реакции гидролиза ее компонентов; энергия в живых организмах в основном переносится с помощью аденозинтрифосфата (АТФ), который участвует в процессах гидролиза; совместное применение солей железа и алюминия с карбонатами щелочных металлов широко используют для интенсификации процессов очистки природных и сточных вод коагуляцией.

### **Особенности реакций и равновесия в растворах электролитов.**

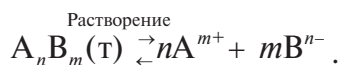
В растворах электролитов присутствуют ионы, подвижность которых, как правило, выше, чем недиссоциированных молекул. Большинство



ионов обладают высокой реакционной способностью, поэтому химические реакции в растворах электролитов протекают с высокими скоростями, и химическое равновесие большинства процессов устанавливается быстро. Основным фактором, влияющим на смещение равновесия в растворах электролитов, является изменение концентрации ионов, поэтому обменные реакции в растворах идут в сторону малорастворимых веществ или слабых электролитов. Это правило легко объяснимо, так как в результате протекания таких процессов один или несколько видов ионов выводится из сферы взаимодействия, что в соответствии с принципом Ле-Шателье должно привести к более полному протеканию реакции. Малорастворимые вещества могут выводиться из раствора или в виде осадка, или в виде газа. Слабыми электролитами является ряд кислот, оснований и вода.

**Растворимость. Произведение растворимости.** Раствор, в котором устанавливается равновесие между растворением и образованием вещества, называется насыщенным, а концентрация такого раствора — растворимостью. Поскольку большинство твердых веществ растворяется с поглощением теплоты, то их растворимость возрастает с увеличением температуры. Однако растворимость некоторых солей, например  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , снижается с увеличением температуры. Подавляющее большинство веществ обладает ограниченной растворимостью в воде (прил. 1). Ограниченная растворимость веществ позволяет удалять их из природных и сточных вод методом осаждения.

На практике часто приходится встречаться с системами, в которых в состоянии равновесия находятся осадок и насыщенный раствор электролита. Вследствие динамического характера равновесия скорость процесса растворения осадка будет совпадать со скоростью обратного процесса образования осадка. Таким образом, для насыщенного раствора, находящегося в равновесии с осадком, характерен обратимый процесс. Так, для насыщенного раствора электролита  $A_nB_m$ , находящегося в равновесии с его твердой фазой, характерен следующий обратимый процесс:



Этот процесс является гетерогенным, то есть протекает на поверхности осадка. Поэтому константа равновесия процесса будет опреде-

ляться только произведением активностей ионов в растворе и не зависит от активности твердого компонента:

$$K_p = \text{ПР}_{A_n B_m} = a_{A^{m+}}^n a_{B^{n-}}^m, \quad (46)$$

где  $K_p$  — константа равновесия;  $\text{ПР}_{A_n B_m}$  — произведение растворимости электролита;  $a_{A^{m+}}^n$  и  $a_{B^{n-}}^m$  — активности ионов в растворе.

Таким образом, произведение активностей ионов электролита, содержащихся в его насыщенном растворе при данной температуре, есть величина постоянная. Эту величину называют *произведением растворимости* электролита и обозначают ПР. Как и константа равновесия, произведение растворимости зависит от природы растворенного вещества и растворителя, а также от температуры и не зависит от активностей ионов в растворе.

В настоящее время экспериментальное определение активностей отдельных ионов представляет неразрешимую задачу. Поэтому произведение растворимости применяется для характеристики малорастворимых электролитов, то есть таких электролитов, концентрация насыщенных растворов которых незначительна. В этом случае с достаточной степенью точности заменяют активности ионов их концентрациями. Необходимо указать, что ПР, определенное без учета коэффициентов активности, является постоянной величиной лишь для малорастворимых соединений при условии, что концентрации других ионов, находящихся в растворе, невелики. Поэтому с достаточной степенью точности активности ионов заменяют их концентрациями:

$$\text{ПР} = [K^{n+}]^m \times [A^{m-}]^n, \quad (47)$$

где  $[K^{n+}]^m$  и  $[A^{m-}]^n$  — равновесные концентрации катиона и аниона, моль/л.

Обычно при характеристике малорастворимого электролита указывают или его растворимость, или произведение растворимости при данной температуре. Растворимость соли, состоящей из двух ионов, равна квадратному корню из произведения растворимости. Например, если обозначить концентрацию ионов  $Pb^{2+}$  и  $CO_3^{2-}$  через  $x$ , то  $\text{ПР} = x \cdot x = x^2$ , откуда  $x = \sqrt{\text{ПР}}$ .

Числовые значения произведений растворимости весьма различны:  $\text{ПР}_{MgCO_3} = 2 \cdot 10^{-4}$ ;  $\text{ПР}_{CuS} = 3,2 \cdot 10^{-38}$ .

Произведения растворимости некоторых солей в водных растворах при 298 К представлены в прил. 2.

Примеры расчета растворимости и произведения растворимости электролитов приведены ниже.

**Пример 1.** Растворимость  $\text{CaCO}_3$  равна  $9,64 \cdot 10^{-4}$  г в 100 г раствора, молекулярная масса  $\text{CaCO}_3 = 100$  г. Вычислить ПР  $\text{CaCO}_3$ .

Электролит растворяется по следующей схеме:



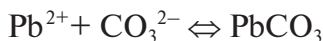
$$[\text{CaCO}_3] = 9,64 \cdot 10^{-4} \cdot 10/100 = 9,64 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л,}$$

$$\text{ПР} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = (9,64 \cdot 10^{-5})^2 = 9,3 \cdot 10^{-9}.$$

Принимая во внимание, что ПР — постоянная величина, можно уменьшить содержание в воде  $\text{Ca}^{2+}$ -ионов, увеличивая концентрацию  $\text{CO}_3^{2-}$ -ионов.

**Пример 2.** Необходимо осадить из раствора  $\text{Pb}^{2+}$ . Определить, какой реагент ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  или  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ) следует использовать, чтобы достигнуть более полного осаждения свинца без избытка осадителя.  $\text{ПР}_{\text{PbCO}_3} = 3,3 \cdot 10^{-14}$ ;  $\text{ПР}_{\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_3} = 7,9 \cdot 10^{-48}$ .

Осаждение свинца карбонатом натрия идет по реакции

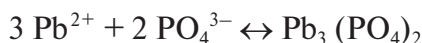


$$\text{ПР} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = 3,3 \cdot 10^{-14}.$$

Остаточная концентрация ионов  $\text{Pb}^{2+}$  в растворе

$$[\text{Pb}^{2+}] = \sqrt{3,3 \cdot 10^{-14}} = 1,8 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Осаждение свинца фосфатом натрия идет по реакции



$$\text{ПР} = [\text{Pb}^{2+}]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]^2; [\text{PO}_4^{3-}] = 2/3 [\text{Pb}^{2+}]$$

$$\text{ПР} = [\text{Pb}^{2+}]^3 \cdot (2/3 [\text{Pb}^{2+}])^2 = 4/9 [\text{Pb}^{2+}]^5 = 7,9 \cdot 10^{-43}.$$

Остаточная концентрация ионов  $\text{Pb}^{2+}$  в растворе

$$[\text{Pb}^{2+}] = \sqrt[5]{\frac{9 \cdot 7,9 \cdot 10^{-43}}{4}} = 4,5 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л.}$$

Сравнивая остаточные концентрации ионов  $\text{Pb}^{2+}$  в растворах, можно сделать вывод, что осаждение  $\text{Pb}^{2+}$  фосфатом натрия идет более эффективно. Остаточная концентрация  $\text{Pb}^{2+}$  уменьшается примерно в 40 раз.

### 2.2.2. Коллективные свойства

**Определение.** Коллективными (коллигативными) являются свойства растворов, которые зависят от концентрации растворенных веществ и практически не зависят от природы растворенных веществ. Такие свойства проявляются в полной мере в идеальных растворах. К коллективным свойствам растворов относятся:

- понижение давления насыщенного пара растворителя;
- повышение температуры кипения раствора;
- понижение температуры замерзания раствора.

Приведенные свойства обусловлены влиянием растворенного вещества на свойства раствора.

**Понижение давления насыщенного пара растворителя. Закон Рауля.** Рассмотрим фазовое равновесие «раствор — пар» растворителя. Предположим, что раствор состоит из двух компонентов: растворителя 1 и растворенного вещества 2. Обозначим через  $X_1$  и  $X_2$  молярные доли в растворе компонентов 1 и 2 соответственно. Допустим, что  $X_1 + X_2 = 1$ , и, в отличие от растворителя, который является летучим веществом, растворенное вещество будем считать нелетучим. Над чистым растворителем давление насыщенного пара обозначим через  $P^0_1$ . Давление насыщенного пара растворителя над раствором обозначим через  $P_1$ . В присутствии растворенного вещества молярная доля растворителя  $X_1$  в растворе уменьшается, так как молекулы нелетучего растворенного компонента раствора препятствуют улетучиванию из раствора молекул растворителя. Соответственно уменьшается число испаряющихся молекул растворителя, поэтому давление насыщенного пара растворителя над раствором оказывается меньше, чем над чистым растворителем (закон Рауля):

$$P_1 = P^0_1 X_1. \quad (48)$$

*Закон Рауля* имеет две формулировки. Первая формулировка: давление пара растворителя, находящегося в равновесии с разбавлен-

ным раствором, прямо пропорционально молярной доле растворителя в данном растворе. Данная формулировка соответствует уравнению (48). Вторая формулировка: понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором прямо пропорционально молярной доле растворенного вещества в растворе:

$$\Delta P_1 = P_1^0 X_2 \quad (49)$$

Уравнение (49) может быть получено путем преобразования уравнения (48):

$$P_1 = P_1^0 (1 - X_2), P_1 = P_1^0 - P_1^0 X_2, P_1^0 - P_1 = P_1^0 X_2, \Delta P_1 = P_1^0 X_2.$$

**Повышение температуры кипения раствора.** Жидкость, как известно, закипает при такой температуре, при которой давление насыщенного пара уравнивается с внешним:

$$P_1 = P_{\text{вн}} \quad (50)$$

Поскольку растворенное вещество снижает давление пара растворителя, требуется большая температура, чтобы это давление уравнилось с внешним. Таким образом, присутствие растворенного вещества повышает температуру кипения раствора:

$$\Delta T_k = K_{\text{эб}} b, \quad (51)$$

где  $\Delta T_k$  — повышение температуры кипения;  $K_{\text{эб}}$  — эбулиоскопическая константа;  $b$  — моляльная концентрация вещества в растворе.

**Понижение температуры замерзания раствора.** В присутствии растворенного вещества молекулам растворителя сложнее образовать гомогенные кристаллы твердой фазы, поэтому требуется более сильное понижение температуры (по сравнению с чистым растворителем). Таким образом, присутствие растворенного вещества понижает температуру замерзания раствора:

$$\Delta T_3 = -K_3 b, \quad (52)$$

где  $\Delta T_3$  — понижение температуры замерзания раствора;  $K_3$  — криоскопическая константа;  $b$  — моляльная концентрация вещества в растворе.

Значения констант ( $\text{кг} \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ ) в зависимости от природы растворителя приведены ниже:

Таблица 1

Константа	Растворитель		
	вода	этанол	бензол
$K_{эб}$	0,52	1,22	2,53
$K_3$	1,85	1,99	5,12

Используя уравнения (51), (52), можно определить молярную массу вещества. Для этого экспериментально определяют повышение температуры кипения или понижение температуры замерзания раствора. Если известна масса растворенного вещества  $m_B$  и растворителя  $m_A$ , то молярную массу растворенного вещества  $M_B$  определяют по уравнению

$$M_B = \frac{10^3 K}{\Delta T} \frac{m_B}{m_A}, \quad (53)$$

где  $K = K_{эб}$  или  $K = K_3$ .

**Пример.** Экспериментально установлено, что 10 г растворенного в 100 г бензола вещества понижает точку замерзания от 5,5 до  $-0,74^\circ\text{C}$ .  $K_3 = 5,12$ . Определить молярную массу растворенного вещества.

Решение. Для решения задачи воспользуемся уравнением (53):

$$M_B = \frac{10^3 K}{\Delta T} \frac{m_B}{m_A} = \frac{10^3 \cdot 5,12 \cdot 10}{6,24 \cdot 100} = 82 \text{ г/моль.}$$

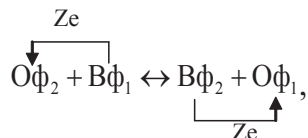
### 2.2.3. Окислительно-восстановительные свойства

*Окислительно-восстановительными* называют процессы, сопровождающиеся переходом электронов от одних частиц к другим и, следовательно, изменением степени окисления атомов элементов, входящих в состав реагирующих веществ. В рамках указанного определения к частицам здесь и в дальнейшем будем относить атомы, молекулы и ионы.

В окислительно-восстановительных процессах принимают участие две сопряженные (сопутствующие, связанные) пары частиц. Например, в системе, состоящей из пластины цинка, погруженной в раствор соли меди, одна сопряженная пара состоит из частиц цинка ( $\text{Zn}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ), а другая сопряженная пара представлена частицами меди ( $\text{Cu}$ ,

$\text{Cu}^{2+}$ ). В каждой из сопряженных пар есть восстановленные (Zn, Cu) и окисленные формы частиц ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ).

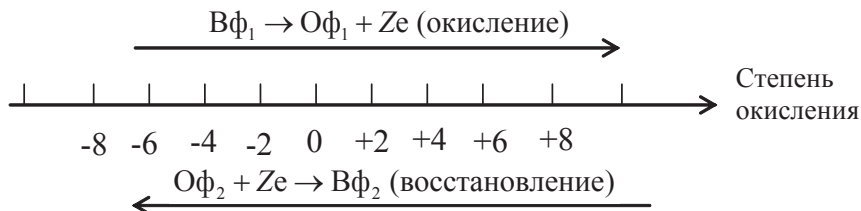
Условно окислительно-восстановительный процесс можно представить как



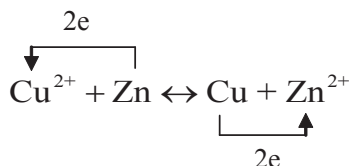
где  $\text{Вф}_1$  и  $\text{Вф}_2$  — восстановленные формы частиц;  $\text{Оф}_1$  и  $\text{Оф}_2$  — окисленные формы частиц.

Частицы, отдающие электроны, называются восстановителями, а сам процесс отдачи (потери) электронов носит название окисление. Он сопровождается увеличением степени окисления восстановителя, и вещество из восстановленной формы ( $\text{Вф}_1$ ) превращается в окисленную ( $\text{Оф}_1$ ).

Частицы, принимающие электроны, называются *окислителями*, а процесс принятия (приема) электронов носит название *восстановление*. Он сопровождается уменьшением степени окисления окислителя, и вещество из окисленной формы ( $\text{Оф}_2$ ) превращается в восстановленную ( $\text{Вф}_2$ ):



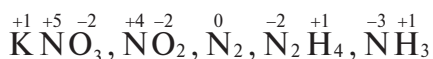
В рассматриваемой выше системе из пластины цинка, погруженной в раствор соли меди, восстановитель Zn, отдавая свои электроны окислителю  $\text{Cu}^{2+}$ , переходит в раствор в виде  $\text{Zn}^{2+}$ . Окислитель  $\text{Cu}^{2+}$ , принимая электроны, восстанавливается и выделяется на поверхности пластины цинка в виде Cu. Суммарный процесс можно описать уравнением



Степень окисления может иметь отрицательное, положительное и нулевое значение. Она обозначается арабскими цифрами с предшествующим знаком «+» или «-» над символом элемента, например  $\overset{+2}{\text{Cu}}\overset{-2}{\text{S}}$ . Степень окисления реально существующих ионов обозначается со знаком, следующим после цифры, которая располагается в этом случае сверху, не над символом элемента, а справа от него, например  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ .

Степень окисления элемента часто не совпадает с его валентностью, которая определяется числом атомных орбиталей, принимающих участие в образовании химических связей. Так, в молекулах  $\text{H}_2$  и  $\text{HF}$  валентность водорода равна (1), а степень окисления (0) и (+1) соответственно.

Алгебраическая сумма произведений чисел атомов элементов на их степень окисления в нейтральной молекуле равна нулю, в сложном ионе — заряду иона. Эта взаимосвязь позволяет определить степень окисления атомов в сложных соединениях:



Активность частиц в окислительно-восстановительных процессах связана с энергией ионизации атома. Энергия ионизации определяется количеством энергии, которое необходимо затратить, чтобы оторвать электрон от электронейтрального атома и удалить его из сферы влияния положительно заряженного ядра.

Так, при переходе нейтральных атомов (K) и серебра (Ag) в ионное состояние ( $\text{K}^+$ ) и ( $\text{Ag}^+$ ) энергии ионизации равны 415,6 и 724,5 кДж соответственно. Поскольку энергия, выделяющаяся при присоединении электрона к положительному иону, равна энергии ионизации с обратным знаком, то ион серебра  $\text{Ag}^+$  обладает значительно большим сродством к электрону, чем ион  $\text{K}^+$ . Другими словами, более активным окислителем является  $\text{Ag}^+$  по сравнению с  $\text{K}^+$ . Соответственно, поскольку энергия ионизации атома Ag больше, чем атома K, атому серебра труднее расстаться с электроном, чем атому калия. Более активным восстановителем будет атом K по сравнению с атомом Ag. Важнейшие окислители и восстановители приведены в табл. 2.



Таблица 2

**Важнейшие окислители и восстановители**

Окислители	Восстановители
Неметаллы ( $F_2$ , $O_2$ , $Cl_2$ , $Br_2$ , $S$ , $O_3$ ), переходящие в состояние с отрицательной степенью окисления	Все металлы, переходящие в состояние с положительной степенью окисления
Катионы металлов и водорода ( $Ag^+$ , $Cu^{2+}$ , $H^+$ ), переходящие в нейтральное состояние	Некоторые неметаллы ( $H_2$ , $B$ , $C$ ), переходящие в состояние с положительной степенью окисления
Сложные вещества, в состав которых входят элементы с высшей или высокой степенью окисления $KMnO_4$ , $MnO_2$ , $K_2Cr_2O_7$ , $HNO_3$ , $HClO_4$ , $PbO_2$ , $AgO$ и др.	Сложные вещества, в состав которых входят элементы с низкой или низкой степенью окисления: $FeCl_2$ , $Cr_2(SO_4)_3$ , $H_2S$ , $HCl$ , $NH_3$ , $H_2SO_3$ , $MnSO_4$ , $HBr$ , $SnCl_2$ , $Na_2S_2O_3$ , $CO$ , $NO$ и др.
Концентрированная серная кислота, «царская водка» — смесь соляной и азотной кислот в соотношении 3:1	Органические вещества — альдегиды, спирты, глюкоза, муравьиная и щавелевая кислоты

**Направление окислительно-восстановительных процессов.**

Обычно процесс между окислителем и восстановителем протекает в направлении, которое приводит к образованию более слабого окислителя и более слабого восстановителя. Мерой окислительно-восстановительной способности служат их окислительно-восстановительные потенциалы  $\varphi_{Ox/Red}$ . Сравнивая в первом приближении потенциалы двух сопряженных пар, можно принципиально решить вопрос, какая из них будет играть роль окислителя, а какая — восстановителя. Для этого на практике пользуются стандартными значениями окислительно-восстановительных потенциалов  $\varphi_{Ox/Red}^0$ . Для некоторых окислительно-восстановительных пар они приведены в прил. 3.

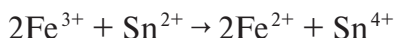
Чем ниже алгебраическое значение стандартного потенциала сопряженной пары, тем больше восстановительная способность ее восстановленной формы и меньше окислительная способность ее окисленной формы, и, наоборот, чем выше алгебраическое значение стандартного потенциала сопряженной пары, тем меньше восстановительная способность восстановленной формы и больше окислительная способность окисленной формы.

Например:  $\varphi_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^0 = -1,660 \text{ В}$ ;  $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = +0,800 \text{ В}$ .

Более сильными восстановителем и окислителем являются Al и  $\text{Ag}^+$ . Более слабыми восстановителем и окислителем являются Ag и  $\text{Al}^{3+}$ .

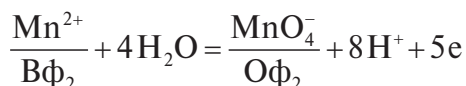
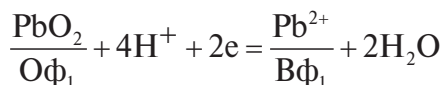
Для самопроизвольного протекания окислительно-восстановительного процесса необходимо, чтобы алгебраическая величина потенциала одной сопряженной пары была больше другой сопряженной пары и, следовательно, разность потенциалов сопряженных пар была величиной положительной.

Так, в реакции между растворами железа и олова принимают участие две сопряженные пары:  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ . Для определения направления самопроизвольного протекания реакции находим стандартные значения окислительно-восстановительных потенциалов для обеих сопряженных пар:  $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,771 \text{ В}$ ;  $\varphi_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 = 0,150 \text{ В}$ . Система с большим значением  $\varphi^0$  является окислителем по отношению к системе с меньшим значением  $\varphi^0$ . Разность потенциалов сопряженных пар дает положительное значение  $\varphi^0 = 0,771 - 0,150 = 0,621 \text{ В}$ , что свидетельствует о протекании реакции по схеме



**Пример.** Определите направление самопроизвольного протекания реакции в системе с участием следующих веществ:  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HMnO}_4$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ .

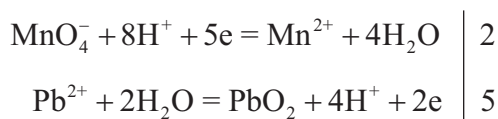
*Решение.* Из списка перечисленных веществ видно, что окислителем является  $\text{PbO}_2$ , восстанавливающийся до  $\text{Pb}^{2+}$ , восстановителем — ион  $\text{Mn}^{2+}$ , окисляющийся до  $\text{MnO}_4^-$ . В реакции участвуют две сопряженные пары. Одна сопряженная пара состоит из частиц ( $\text{PbO}_2$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ), а другая представлена частицами марганца ( $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ). Восстановленные формы частиц:  $\text{Pb}^{2+}$  ( $\text{Вф}_1$ ) и  $\text{Mn}^{2+}$  ( $\text{Вф}_2$ ); окисленные формы частиц:  $\text{PbO}_2$  ( $\text{Оф}_1$ ) и  $\text{MnO}_4^-$  ( $\text{Оф}_2$ ). Процессы окисления и восстановления могут быть выражены следующими ионно-молекулярными уравнениями:



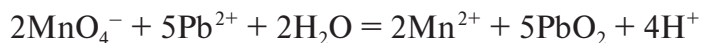
Из справочной литературы находим значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов для обеих сопряженных пар:

$$\varphi^0_{\frac{\text{PbO}_2, 4\text{H}^+}{\text{Pb}^{2+}, 2\text{H}_2\text{O}}} = 1,455 \text{ В}, \quad \varphi^0_{\frac{\text{MnO}_4^-, 8\text{H}^+}{\text{Mn}^{2+}, 4\text{H}_2\text{O}}} = 1,531 \text{ В}.$$

Система с большим значением  $\varphi^0$  является окислителем по отношению к системе с меньшим значением  $\varphi^0$ , поэтому запишем процессы окисления и восстановления в направлении их самопроизвольного протекания:



Складывая последние уравнения, предварительно уравнив число отдаваемых и принимаемых электронов восстановителем и окислителем, получаем суммарное ионно-молекулярное уравнение реакции в направлении ее самопроизвольного протекания:



**Измерение окислительно-восстановительной способности растворов.** Некоторые благородные металлы, например золото, платина, имеют химически прочную кристаллическую решетку. При контакте с растворами они не могут посылать в них свои ионы. Однако поверхность таких инертных металлов может адсорбировать молекулы, атомы или ионы многих веществ, способных окисляться и восстанавливаться, и, следовательно, при помощи электродов из инертных металлов может быть измерена окислительно-восстановительная способность растворов.

Поместим платиновую пластину в раствор соли трехвалентного железа. Известно, что катионы  $\text{Fe}^{3+}$  в присутствии многих восстановителей окисляют их, а сами восстанавливаются до  $\text{Fe}^{2+}$ . Этот процесс ( $\text{Fe}^{3+} + \text{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ ) возможен, если в растворе присутствует восстановитель, который, окисляясь, может дать иону  $\text{Fe}^{2+}$  необходимый для реакции электрон. Платиновый электрод в таком растворе служит своего рода резервуаром электронов, так как во всяком металлическом теле имеются свободные электроны. Катион  $\text{Fe}^{3+}$  у поверхности платины отнимает у нее один электрон и переходит в  $\text{Fe}^{2+}$ . Вследствие

этого платина получает избыточный положительный заряд, а раствор приобретает отрицательный заряд.

Образование катионов  $\text{Fe}^{2+}$  из  $\text{Fe}^{3+}$  сопровождается обратным процессом превращения  $\text{Fe}^{2+}$  в  $\text{Fe}^{3+}$ . Со временем скорость восстановления трехвалентного железа становится равной скорости окисления двухвалентного железа ( $\text{Fe}^{3+} + e \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$ ). Установившемуся равновесию отвечает разность потенциалов, возникающая между платиновым электродом, заряженным положительно, и раствором, заряженным отрицательно. Эта разность потенциалов, возникающая между металлом и раствором, называется электродным скачком потенциала или абсолютным электродным потенциалом. Следовательно величина этого потенциала является мерой окислительной способности раствора.

Вместо абсолютного значения электродного потенциала на практике определяют относительное значение электродного потенциала  $\varphi_{\text{Оф/Вф}}$ . Подобно тому, как невозможно определить высоту горы, не имея точки отсчета, так и нельзя измерить электродный потенциал без стандартного электродного потенциала. Для определения высоты горы в качестве точки отсчета является средний уровень Мирового океана, а при измерении электродного потенциала за электрод сравнения принимают стандартный водородный электрод (рис. 16).

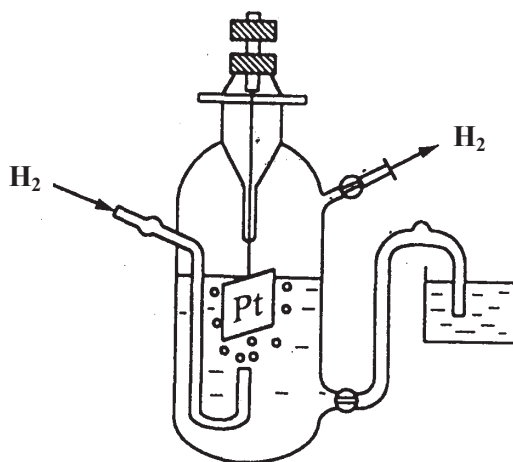


Рис. 16. Водородный электрод

Конструктивно стандартный водородный электрод состоит из платиновой пластины, частично погруженной в раствор кислоты. К пластине подается чистый газообразный водород под постоянным дав-

лением. После насыщения пластины адсорбированным водородом платиновый электрод переходит в водородный электрод. На поверхности этого электрода протекает реакция



При этом устанавливается равновесие между раствором кислоты, содержащем  $\text{H}^+$ -ионы, и молекулярным водородом в газовой фазе через посредство платиновой поверхности. Для облегчения процесса адсорбции водорода платиновый электрод покрывают при помощи электролиза губчатым осадком платины, что создает весьма активную и большую удельную поверхность платины, способствующую более быстрому установлению равновесия. Как и в случае обычного металлического электрода, водородный электрод находится в равновесии с раствором кислоты только при одном определенном потенциале, зависящем от концентрации  $\text{H}^+$ -ионов, и от парциального давления газа водорода над раствором. Поэтому у стандартного водородного электрода активность ионов водорода в растворе равна 1 моль/л и давление газообразного водорода над этим раствором составляет  $1,013 \cdot 10^5$  Па (1 атм или 760 мм рт. ст.).

Потенциал стандартного водородного электрода принимают равным нулю ( $\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0$ ). Все остальные электродные потенциалы измеряют относительно этого значения. Для сравнения окислительно-восстановительных потенциалов различных систем относительные электродные потенциалы измеряют в одинаковых условиях. Если измерение электродного потенциала проводят с активностью ионов металла, равной 1 моль/л, то получают величину стандартного электродного потенциала  $\varphi_{\text{Оф/Вф}}^0$ .

Таким образом, потенциал электрода, погруженного в раствор, содержащий окислительно-восстановительную пару, отражает способность окисленной формы присоединять электроны и стремление восстановленной формы отдавать их.

**Уравнение Нернста.** В каждой окислительно-восстановительной паре (полуреакции) различают окисленную форму, образованную ионами, находящимися в более высокой степени окисления ( $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ), и восстановленную форму, образованную ионами более низкой степени окисления ( $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ). Окисленная форма окислительно-восста-

новительной пары является окислителем, а восстановленная — восстановителем.

Окислительно-восстановительные потенциалы пар зависят не только от природы восстановителя и окислителя, но и от активностей их ионов. Так, например, в окислительно-восстановительной паре  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  активность ионов  $\text{Fe}^{3+}$  тем больше, чем выше их концентрация в растворе и чем меньше концентрация ионов  $\text{Fe}^{2+}$ . Вследствие этого окислительно-восстановительный потенциал данной пары возрастает с увеличением отношения концентраций их окисленной и восстановленной форм.

Окислительно-восстановительный потенциал в зависимости от соотношения между активностями ионов окислителя и восстановителя в растворе и температуры вычисляют по уравнению Нернста, которое для пары  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  выглядит так:

$$\varphi = \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Fe}^{3+}}}, \quad (54)$$

где  $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0$  — стандартный потенциал пары, В;  $R$  — универсальная газовая постоянная, Дж/(К·моль);  $T$  — температура, К;  $n$  — число электронов в уравнении полуреакции;  $F$  — число Фарадея, Кл/моль.

Переходя от натурального логарифма к десятичному, введя численные значения  $R = 8,3143$  Дж/(К·моль) и  $F = 96485,3$  Кл/моль, а также полагая, что  $T = 25^\circ\text{C} = 298$  К, получаем

$$\varphi = \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 - \frac{0,05916}{n} \lg \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Fe}^{3+}}}. \quad (55)$$

Для полуреакции  $\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$   $n = 1$ .

Для полуреакции в общем виде  $\text{Оф} + ne = \text{Вф}$  при 298 К уравнение имеет вид

$$\varphi = \varphi_{\text{Оф}/\text{Вф}}^0 - \frac{0,05916}{n} \lg \frac{a_{\text{Вф}}}{a_{\text{Оф}}} \quad (56)$$

или

$$\varphi = \varphi_{\text{Оф}/\text{Вф}}^0 + \frac{0,05916}{n} \lg \frac{a_{\text{Оф}}}{a_{\text{Вф}}}. \quad (57)$$

**Пример.** При какой активности собственных ионов в растворе потенциал цинкового электрода при 298 К будет в 1,1 раза больше стандартного потенциала, равного минус 0,763 В?

**Решение.** Запишем уравнение Нернста для цинкового электрода ( $a_{\text{Вф}} = 1$ ):

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Zn}^{2+}}.$$

По условию задачи  $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = 1,1 \cdot \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0$ . Используя это соотношение в уравнении Нернста, найдем

$$\lg a_{\text{Zn}^{2+}} = \frac{2(1,1 \cdot \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0)}{0,059} = \frac{0,2 \cdot \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0}{0,059} = \frac{0,2(-0,763)}{0,059} = -2,59.$$

Откуда  $a_{\text{Zn}^{2+}} = 10^{-2,59} = 2,6 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

**Электрохимическая устойчивость воды.** Большинство окислительно-восстановительных процессов протекает в водной среде, в которой всегда присутствуют ионы  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ , молекулы воды и растворенный кислород воздуха. Данные вещества образуют электрохимические системы с соответствующими электродными реакциями и потенциалами и поэтому могут вступать во взаимодействие с другими электрохимическими системами, так называемыми сопряженными (сопутствующими) окислительно-восстановительными системами или О<sub>ф</sub>/В<sub>ф</sub>-парами, например  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ ;  $\text{Na}^+/\text{Na}$ . Для оценки термодинамической устойчивости последних в водной среде следует сравнить их потенциалы с потенциалами водородного и кислородного электродов (табл. 3).

Таблица 3

Газовые электроды

Электрод и уравнение электродного процесса			
водородный		кислородный	
$\text{H}^+   \text{H}_2, \text{Pt}$	$\text{H}_2\text{O}, \text{OH}^-   \text{H}_2, \text{Pt}$	$\text{H}_2\text{O}, \text{H}^+   \text{O}_2, \text{Pt}$	$\text{H}_2\text{O}, \text{OH}^-   \text{O}_2, \text{Pt}$
$\text{pH} < 7$	$\text{pH} \geq 7$	$\text{pH} < 7$	$\text{pH} \geq 7$
$2\text{H}^+_{(\text{p})} + 2e = \text{H}_{2(\text{r})}\uparrow$	$2\text{H}_2\text{O}_{(\text{p})} + 2e = \text{H}_{2(\text{r})}\uparrow + 2\text{OH}^-_{(\text{p})}$	$\text{O}_{2(\text{r})} + 4\text{H}^+_{(\text{p})} + 4e = 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{p})}$	$\text{O}_{2(\text{r})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{p})} + 4e = 4\text{OH}^-_{(\text{p})}$

Спецификой всех газовых электродов является то, что электродные процессы определяются кислотностью раствора (рис. 17).

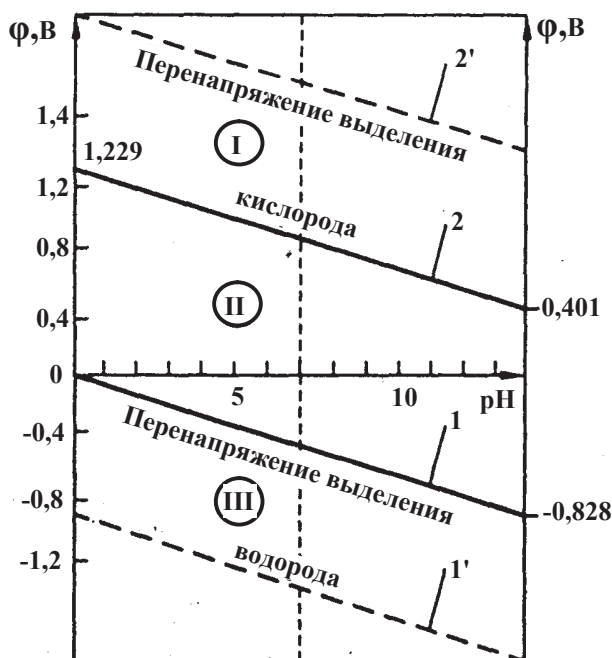
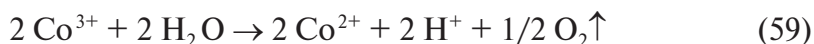
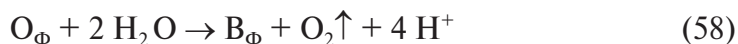


Рис. 17. Диаграмма электрохимической устойчивости воды

При изменении pH раствора от 0 до 14 потенциал водородного электрода ( $\phi$ ) изменяется от 0 до минус 0,828 В (прямая 1), а потенциал кислородного электрода от 1,229 до 0,401 В (прямая 2). Этими прямыми на диаграмме ограничена область II электрохимической устойчивости воды. Здесь разложение воды в присутствии  $O_\phi/V_\phi$ -пар термодинамически невозможно.

Окислительно-восстановительные системы, потенциалы которых лежат в областях I и III, в водной среде термодинамически неустойчивы. В области I вода выступает в роли восстановителя, а в области III — окислителя.

**Пример 1.** Вода является восстановителем,  $pH < 7$ . Запишем уравнения окислительно-восстановительной реакции в общем виде для системы  $Co^{3+}/Co^{2+}$ :

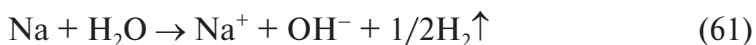
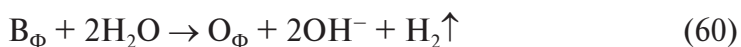




Реакция (59) идет в области I;  $\varphi_{\frac{\text{Co}^{3+}}{\text{Co}^{2+}}}^0 = 1,808 \text{ В}$ ;  $\varphi_{\frac{\text{O}_2, 4\text{H}^+}{2\text{H}_2\text{O}}}^0 = 1,129 \text{ В}$ ; по-

тенциал сопряженной пары выше, чем потенциал кислородного электрода и расположен вне области II электрохимической устойчивости воды; являясь восстановителем, вода разлагается с выделением кислорода.

**Пример 2.** Вода является окислителем,  $\text{pH} \geq 7$ . Запишем уравнения окислительно-восстановительной реакции в общем виде для системы  $\text{Na}^+/\text{Na}$ :



Реакция (61) идет в области III; потенциал сопряженной пары ниже, чем потенциал водородного электрода, и расположен вне области II электрохимической устойчивости воды; являясь окислителем, вода разлагается с выделением водорода:

$$\varphi_{\frac{\text{Na}^+}{\text{Na}}}^0 = -2,711 \text{ В}; \quad \varphi_{\frac{2\text{H}_2\text{O}}{\text{H}_2, 2\text{OH}^-}}^0 = -0,828 \text{ В}.$$

## 2.3. Коллоидные растворы

### 2.3.1. Седиментационная устойчивость

**Дисперсные системы и коллоидные растворы.** *Истинные растворы* представляют собой гомогенные системы, состоящие из двух или более компонентов и характеризующиеся очень малыми размерами частиц (не более 1 нм). Степень раздробленности вещества в них достигает молекулярного уровня. При увеличении размеров частиц растворенного вещества система постепенно переходит в гетерогенную с сильно развитой поверхностью раздела фаз. Такая система называется дисперсной. Вещество в диспергированном состоянии можно представить в виде совокупности большого числа мелких частиц. В дисперсной системе, как правило, выделяют две фазы: непрерыв-

ную (дисперсионную среду) и прерывистую (дисперсную фазу). Таким образом, *дисперсные системы* — это такие многофазные (например, двухфазные) системы, где, по крайней мере, одна фаза является раздробленной (то есть представлена более или менее крупными частицами) и распределена во второй фазе (непрерывной среде).

Мерой раздробленности всякой дисперсной системы служит либо поперечный размер частиц  $a$ , либо обратная ему величина  $D$ , называемая обычно дисперсностью ( $D = 1/a$ ). Количественной мерой дисперсности помимо размера частиц является удельная поверхность  $S_{уд}$ , равная отношению суммарной поверхности дисперсной фазы к ее объему ( $S/V$ ) или массе ( $S/m$ ). Все эти величины взаимосвязаны. Чем меньше размер частиц, тем больше дисперсность и удельная поверхность.

К *коллоидным растворам* относятся системы, у которых величина  $a$  лежит в пределах от 1 до 100 нм, а дисперсность — в пределах от 1 до  $0,01 \text{ нм}^{-1}$ . Верхний предел дисперсности коллоидных систем в 1 нм обусловлен тем, что при дальнейшем дроблении вещества имеет место переход от агрегатов молекул к отдельным молекулам. Нижний предел дисперсности коллоидных систем определяется резким снижением интенсивности теплового движения частиц с поперечным размером больше 100 нм. Системы с размером частиц более 100 и 1000 нм называют микрогетерогенными и грубодисперсными соответственно.

Изменение свойств при переходе высокодисперсных систем в грубодисперсные происходит постепенно, через среднедисперсные системы. На рис. 18 показано влияние размера частиц на некоторые процессы, качественно характеризующие дисперсные системы.

Высокодисперсные системы, к которым относятся коллоидные растворы, характеризуются значительной дисперсностью (III) — они способны рассеивать свет и опалесцируют. Если коллоидный раствор пронизан проходящим через линзу светом, то сбоку виден светящийся конус. Мельчайшие частички высокодисперсных систем способны самопроизвольно совершать хаотическое броуновское движение и перемещаться (диффундировать) из области большей в область меньшей концентрации. Они проявляют ряд молекулярно-кинетических свойств, присущих только этому классу систем (рис. 18, кривая 1).

Частички высокодисперсных систем под действием гравитации оседают (седиментируют) очень медленно и в отличие от средне-, а тем более грубодисперсных систем длительное время могут находиться во взвешенном состоянии (кривая 3).

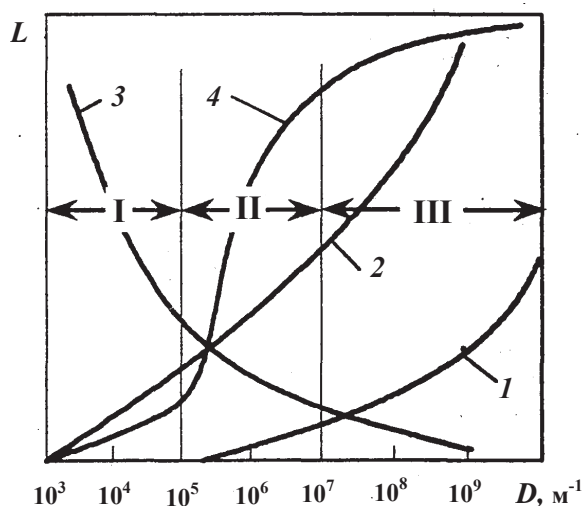


Рис. 18. Свойства дисперсных систем (L) в зависимости от дисперсности (D):

1 — рассеяние света и молекулярно-кинетические свойства; 2 — удельная поверхность; 3 — скорость оседания; 4 — физико-химические свойства; I, II, III — грубо-, средне- и высокодисперсные системы

Значительная удельная поверхность частичек высокодисперсных систем (кривая 2) способствует интенсификации физико-химических процессов на границе раздела фаз (кривая 4).

Таким образом, размер частиц (или дисперсность) является одним из важнейших количественных показателей дисперсных систем, определяющих их качественные особенности.

Несмотря на установленные пределы дисперсности, размеры некоторых коллоидных частиц могут быть меньше молекул высокомолекулярного вещества, например гемоглобина. В то же время свойства микрогетерогенных дисперсных систем во многом совпадают со свойствами коллоидных систем, хотя их частицы, в отличие от коллоидных систем, хорошо видимы в обычный микроскоп.

Коллоидные растворы имеют сильно развитую удельную поверхность. Легко показать, что суммарная поверхность коллоидных частиц огромна. Предположим, что частицы хлорида серебра имеют форму куба. Возьмем 1 г вещества и сделаем из него 1 кубик. Площадь поверхности кубика будет равна 1,9 см<sup>2</sup>. Теперь возьмем то же количество вещества и сделаем из него  $1,8 \cdot 10^{20}$  кубиков с длиной ребра 1 нм. Тогда каждый кубик будет занимать объем  $10^{-21}$  см<sup>3</sup>, а его поверхность станет равной  $6 \cdot 10^{-14}$  см<sup>2</sup>. Общая поверхность всех кубиков составит

$1,1 \cdot 10^7 \text{ см}^2$ . Следовательно, коллоидная система хлорида серебра, состоящая из частиц с размером 1 нм, будет иметь поверхность, мало отличающуюся от площади футбольного поля. На рис. 19 приведена кривая изменения удельной поверхности различных дисперсных систем в зависимости от размера их частиц.

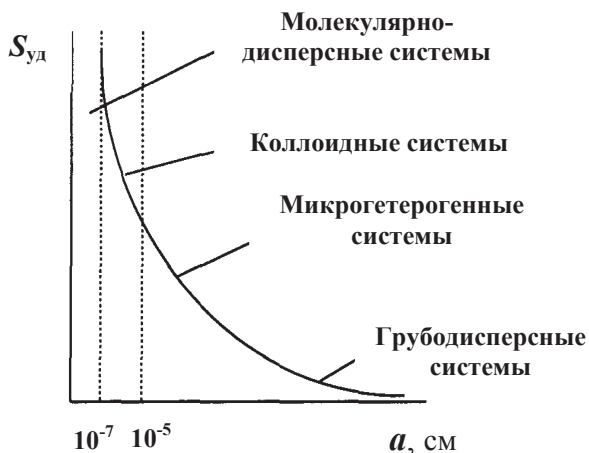


Рис. 19. Зависимость удельной поверхности системы от размера ее частиц

Кривая имеет вид гиперболы. Справа, в области грубодисперсных частиц, она асимптотически приближается к оси абсцисс. Слева кривая обрывается, когда коллоидные частицы достигают размеров молекул и поверхность раздела между обеими фазами исчезает. Границу между коллоидной и молекулярной степенью дисперсности нельзя установить точно — для отдельных систем она может быть сдвинута в ту или иную сторону в связи с химической природой дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Переход от грубодисперсных к молекулярно-дисперсным системам непрерывен, однако занимающие промежуточное положение коллоидные и микрорегетерогенные системы качественно специфичны. Эти системы имеют большую удельную поверхность, поэтому существенное значение для них имеет адсорбция и другие поверхностные явления, в то время как поведение грубодисперсных и молекулярных систем определяется в основном объемными свойствами.

Термин «коллоид» ввел английский химик Томас Грэм. В 1860 г. он обнаружил, что некоторые вещества, например клей, диффундируют в водных растворах очень медленно из-за их склонности к обра-

зованию аморфных студенистых осадков. Такие вещества Грэм назвал коллоидами (от греч. слова *колла* — клей). Грэм считал, что коллоиды по своей природе отличаются от кристаллических веществ. Позднее П. П. Веймарн показал, что одно и то же вещество в одних условиях образует истинные растворы, а в других — коллоидные растворы. Так, канифоль при растворении в спирте дает истинный раствор, а в бензоле — коллоидный. Хлорид натрия (кристаллическое вещество) в воде дает истинный раствор, а в бензоле — коллоидный. Поэтому более правильно говорить не о коллоидном веществе, а о коллоидном состоянии вещества. Т. Грэм ввел термин «золь» для коллоидного раствора (дисперсия твердого вещества в жидкой среде) и термин «гель» (дисперсия, имеющая развитую структуру, не позволяющую ей быть подвижной). Например, раствор желатина в воде при высоких температурах представляет собой золь, а при низких температурах — гель. Гидрозолеом называют дисперсию твердого вещества в воде, а аэрозолеом — дисперсию твердого вещества в воздухе.

Выделяют два типа коллоидных систем — лиофильные и лиофобные. *Леофильными* называют системы, где частицы дисперсной фазы имеют высокое сродство к дисперсионной среде, а лиофобными — системы с низким сродством частиц дисперсной фазы к дисперсионной среде. Леофильные (в воде — гидрофильные) системы термодинамически устойчивы, им присуще самопроизвольное диспергирование. Рост свободной энергии системы за счет диспергирования компенсируется уменьшением энтальпии за счет сольватации. При леофильности наблюдается хорошее смачивание, малое межфазное натяжение, устойчивость поверхностей к взаимному слипанию. Примером гидрофильных систем являются мицеллярные растворы поверхностно-активных веществ (ПАВ) и растворы высокомолекулярных соединений (ВМС): белков, полисахаридов, нуклеиновых кислот и т. д.

*Леофобные* (в воде — гидрофобные) системы по свойствам противоположны леофильным. Они термодинамически неустойчивы. В них наблюдается слабое взаимодействие на границе раздела фаз, отсутствует самопроизвольное диспергирование, при плохом смачивании велико межфазное натяжение, частицы проявляют склонность к слипанию. Примером леофобных систем являются золи металлов в воде, в частности золь  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , образующийся в ходе реакции  $\text{FeCl}_3$  с  $\text{H}_2\text{O}$  при нагревании. Некоторые коллоидные системы являются переходными от леофильных к леофобным, например золь кремниевой кислоты.

Прежде чем перейти к обсуждению вопросов о строении коллоидных частиц и причин их агрегативной устойчивости, рассмотрим процессы, происходящие на границе раздела фаз. Образованию коллоидных частиц предшествуют следующие стадии: адсорбция ионов или молекул поверхностью твердой фазы, формирование двойного электрического слоя и приобретение поверхностью электрического заряда.

**Адсорбция на поверхности раздела.** Поверхность частиц дисперсной фазы обладает свободной энергией, существование которой можно объяснить следующим образом. Молекулы, атомы или ионы, находящиеся на поверхности раздела фаз, неравноценны тем же «частицам», находящимся в объеме каждой фазы. В объеме фазы молекулы окружены себе подобными молекулами и их силовое поле насыщено симметрично. Поле молекул, лежащих на поверхности, асимметрично: часть его находится вне фазы и ненасыщена. Эта ненасыщенность, как было отмечено выше, и является источником свободной энергии.

Под действием поверхностных сил происходит изменение концентрации компонентов в поверхностном слое по сравнению с объемом фазы, то есть протекает процесс адсорбции. Адсорбция может быть положительной, если энергия взаимодействия растворенного вещества с молекулами, находящимися на поверхности адсорбента, выше, чем с молекулами растворителя, и отрицательной, если наблюдается обратное явление. В дальнейшем мы будем говорить в основном о положительной адсорбции, то есть сгущении вещества на поверхности раздела фаз. В случае неэлектролитов сорбируются молекулы вещества, в случае электролитов — их ионы.

Частицы дисперсных систем, благодаря адсорбции ионов, приобретают двойной электрический слой (ДЭС) — важнейший фактор стабильности коллоидных растворов. Основной вклад в формирование ДЭС вносит избирательная адсорбция ионов. Суть избирательной адсорбции состоит в том, что на поверхности твердого тела адсорбируются ионы какого-то одного знака. Вид адсорбируемых ионов устанавливается правилом Панета — Фаянса. На поверхности твердого тела (в том числе и твердых частиц дисперсной системы) адсорбируются из раствора преимущественно те ионы, которые могут достраивать кристаллическую структуру твердого тела, образовывать с ним нерастворимые соединения и находиться в растворе в избытке. Можно отметить, что по существу такая адсорбция не что иное, как хемосорбция, то есть в ее основе лежит химическое взаимодействие иона с микрокристаллами.

Помимо избирательной адсорбции важное значение при формировании ДЭС имеют ионообменные процессы. Присутствующие или добавляемые в дисперсионную систему ионы могут обмениваться с ионами ДЭС.

**Строение двойного электрического слоя.** Под строением двойного электрического слоя понимают распределение зарядов в его ионной обкладке. Современные представления строения ДЭС базируются на модели Штерна, содержащей ряд усовершенствований, внесенных А. Н. Фрумкиным, О. А. Есиным и др. *Двойной электрический слой* — тонкий поверхностный слой, образующийся на границе раздела двух фаз из пространственно разделенных зарядов противоположного знака. Он рассматривается как единая электронейтральная система: заряд твердой поверхности внутренней обкладки ДЭС равен суммарному заряду противоионов. В образовании ДЭС могут участвовать не только ионы, но и полярные молекулы.

Согласно обобщенной модели Штерна, ионная обкладка ДЭС состоит из двух слоев (рис. 20):

1) плотного (слой Гельмгольца), толщиной порядка  $\delta_1 = 10^{-10}$  м. В нем противоионы находятся на молекулярном расстоянии (на расстоянии радиуса сольватированного иона) от поверхности металла. В плотном слое наблюдается линейное падение потенциала, а его структура подобна плоскому конденсатору: ДЭС состоит из двух плоских слоев заряда, взаимодействующих только за счет сил электростатического притяжения;

2) диффузного (слой Гуи-Чепмена), толщиной  $\delta_2 = 10^{-9} \dots 10^{-5}$  м. Он располагается на расстоянии, превышающем радиус сольватированного иона. Его структура подобна плоскому конденсатору, одна из обкладок которого размыта вследствие теплового движения ионов. Падение потенциала в нем нелинейное.

Величина скачка потенциала  $\phi$  на границе раздела «твердое тело (Т) — раствор (Ж)» равна сумме величин падения потенциала в плотном ( $\psi_1$ ) и диффузном ( $\psi_2$ ) слоях ДЭС. Потенциал  $\phi$  называют поверхностным или термодинамическим. Потенциал  $\psi_2$  является потенциалом плоскости наибольшего приближения. Она проходит через центры ближайших к поверхности противоионов. Строение и размеры ДЭС определяются концентрацией раствора электролита. С увеличением концентрации диффузия противоионов от поверхности твердого тела в объем раствора ослабевает, в результате чего раз-



меры диффузного слоя и величина падения потенциала в нем сокращаются (рис. 20, кривые 1 и 2).

В концентрированных растворах (0,1 ... 1,0 моль/л) диффузный слой практически отсутствует и ДЭС подобен плоскому конденсатору в модели Гельмгольца. Кроме электростатических сил и сил теплового движения, в формировании двойного электрического слоя существенную роль играют и силы химического взаимодействия, обуславливающие существование специфической адсорбции (хемосорбции) ПАВ.

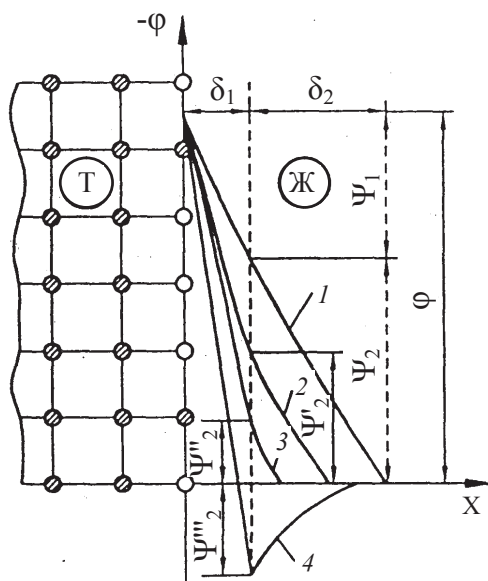


Рис. 20. Распределение потенциалов ионной обкладки при различной концентрации электролита и отсутствии специфической адсорбции (кривые 1 и 2) и в условиях специфической адсорбции поверхностно-активных катионов (кривые 3 и 4)

Специфическая адсорбция влияет на структуру ДЭС и величину падения потенциала в диффузном слое ( $\psi_2$ ). Если в растворе содержатся поверхностно-активные катионы, которые специфически адсорбируются отрицательно заряженной поверхностью металла, то они, входя в плотный слой ДЭС, увеличивают его положительный заряд (см. рис. 20, кривая 3) и при определенных условиях может оказаться избыток положительных зарядов в плотном слое по сравнению с отрицательным зарядом поверхности твердого тела (см. рис. 20, кривая 4). В этом случае знак падения потенциала в диффузном слое ( $\psi_2'''$ ) ста-



новится противоположным знаком потенциала  $\phi$  на границе раздела фаз «твердое тело — раствор».

Перезарядка коллоидных частиц, то есть изменение их знака заряда и потенциала, может произойти и за счет ионообменных процессов. Присутствующие в системе или вносимые в нее ионы индифферентных электролитов (то есть не содержащих таких ионов, которые были бы способны к избирательной адсорбции на частицах по правилу Панета — Фаянса) могут обмениваться с противоионами, замещая их в диффузном и плотном слоях. Приведем два примера.

1. Если к золю  $\text{AgI}$  с диффузным слоем, состоящим из ионов калия  $\text{K}^+$ , добавить раствор электролита  $\text{NaNO}_3$ , то произойдет обмен части противоионов калия на ионы натрия, в результате чего внешняя обкладка у золя  $\text{AgI}$  будет состоять из ионов калия и натрия. Поскольку рассматриваемые ионы находятся в диффузном слое и имеют одинаковый заряд, то перезарядка коллоидных частиц не произойдет.

2. Если к золю  $\text{AgI}$  с внутренней и внешней обкладкой, состоящей из ионов иода и калия добавить раствор  $\text{FeCl}_3$ , то в силу малых размеров и высокого заряда ионов железа они имеют повышенную активность и проникают в плотный слой, замещая часть ионов калия. При достаточно высокой концентрации ионов железа создаваемый ими заряд в плотном слое может стать больше (по модулю), чем заряд потенциалобразующих ионов  $\text{I}^-$ . Это приводит к изменению знака заряда и потенциала. По существу, теперь ионы  $\text{Fe}^{3+}$  становятся потенциалобразующими вместо прежних ионов  $\text{I}^-$ . Вокруг частицы ориентируются другие ионы, противоионы  $\text{Cl}^-$ .

**Электрокинетический потенциал.** Электрокинетические явления в дисперсных системах возможны при наличии двойного электрического слоя. При относительном перемещении фаз независимо от причин, его вызвавших, происходит разрыв ДЭС по плоскости скольжения. Разрыв ДЭС может произойти даже вследствие молекулярно-кинетического движения в системе, например броуновского движения частиц дисперсной фазы. Плоскость скольжения обычно проходит по диффузному слою, и часть его ионов остается в дисперсионной среде. В результате дисперсионная среда и дисперсная фаза оказываются противоположно заряженными. Потенциал, возникающий на плоскости скольжения при отрыве части диффузного слоя, называется электрокинетическим потенциалом, или  $\zeta$  (дзета)-потенциалом (рис. 21).

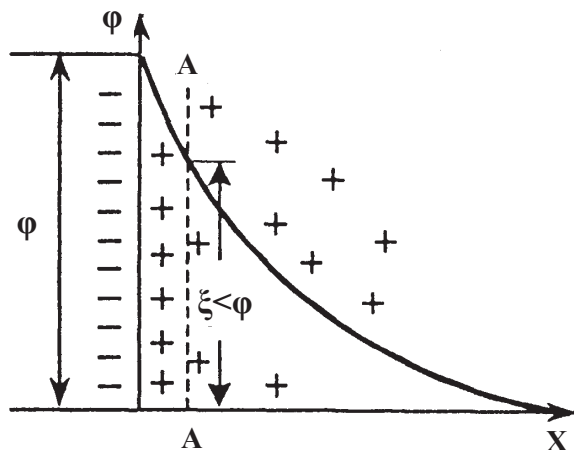


Рис. 21. Схема возникновения электрокинетического потенциала  
(AA — граница скольжения)

Плоскость скольжения может находиться на разном расстоянии от межфазной поверхности. Это расстояние зависит от скорости движения фаз, вязкости среды, природы фаз и других факторов.

При рассмотрении строения ДЭС (см. рис. 20) было показано, что величина скачка потенциала  $\phi$  на границе раздела твердой и жидкой фаз равна сумме величин падения потенциала в плотном ( $\psi_1$ ) и диффузном ( $\psi_2$ ) слоях:  $\phi = \psi_1 + \psi_2$ . В разбавленных растворах  $\zeta$ -потенциал близок к значению  $\psi_2$ , поскольку граница скольжения жидкости в этом случае совпадает с границей раздела между внутренней и внешней частью двойного слоя:  $\phi = \psi_1 + \zeta$  (рис. 22). В концентрированных растворах, когда потенциал резко изменяется с расстоянием, такого совпадения границ и равенства  $\psi_2$  и  $\zeta$  не наблюдается.

Величина  $\zeta$ -потенциала дисперсных частиц, а с ним и их подвижность, зависят от ряда факторов: температуры, разбавления системы и добавления электролитов. Повышение температуры приводит к расширению диффузного слоя даже при прежнем содержании в нем противоионов. Кроме того, приобретая высокую тепловую энергию, часть противоионов переходит из плотного слоя в диффузный, при этом увеличивается и заряд частицы. Оба эти фактора вызывают возрастание  $\zeta$ -потенциала. Однако при большей температуре происходит десорбция потенциалобразующих ионов, означающая снижение заряда частицы, а значит, и  $\zeta$ -потенциала. В результате зависимость  $\zeta$ -потенциала от температуры носит экстремальный характер.

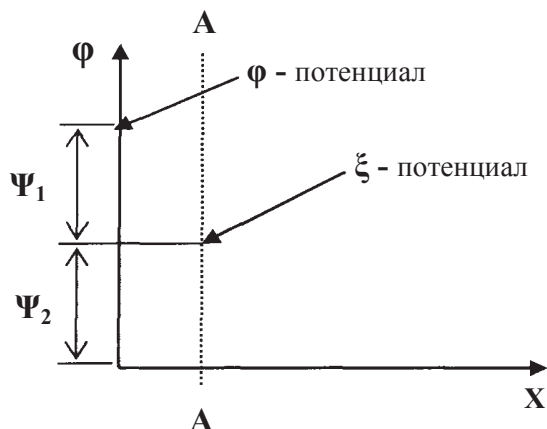


Рис. 22. Изменение  $\phi$ -потенциала в разбавленных растворах (AA — граница скольжения)

При увеличении объема дисперсной системы за счет добавления чистого растворителя (например, воды) снижается ионная сила раствора. Это приводит к тем же эффектам и в той же последовательности, что и при нагревании системы. Во-первых, увеличивается толщина диффузного слоя противоионов, во-вторых, усиливается десорбция противоионов с частицы. Величина  $\zeta$ -потенциала возрастает. При более сильном разбавлении начинают десорбироваться потенциалобразующие ионы и  $\zeta$ -потенциал снижается.

При добавлении в коллоидный раствор индифферентных электролитов (не содержащих таких ионов, которые были бы способны к избирательной адсорбции) повышается ионная сила. При этом уменьшается толщина диффузного слоя противоионов и происходит сдвиг распределения противоионов между плотным и диффузным слоями в сторону плотного слоя. Оба эффекта однозначно приводят к снижению величины  $\zeta$ -потенциала вплоть до нулевого значения, при котором происходит коагуляция коллоидных частиц.

Благодаря наличию  $\zeta$ -потенциала частица обладает подвижностью в электрическом поле. Если величину подвижности определить экспериментально, то можно рассчитать  $\zeta$ -потенциал (в вольтах) для сферических частиц по формуле  $\zeta \approx 2,1 \cdot 10^6 u$ , где  $u$  — подвижность сферических частиц в воде. Если подвижность сферических коллоидных частиц в воде равна  $3,7 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ , то электрокинетический потенциал составит величину  $7,5 \cdot 10^{-2} \text{ В}$ . Зная величину потенциала, при-

мерный размер частиц и ионную силу раствора, можно оценить заряд коллоидной частицы.

**Строение коллоидных частиц.** Рассмотрим строение и структурную формулу частицы (мицеллы) дисперсной фазы. Латинское слово *micella* является уменьшительной формой от *mica* — крошка, крупинка. В качестве примера рассмотрим строение мицеллы гидрозоля иодида серебра (рис. 23).

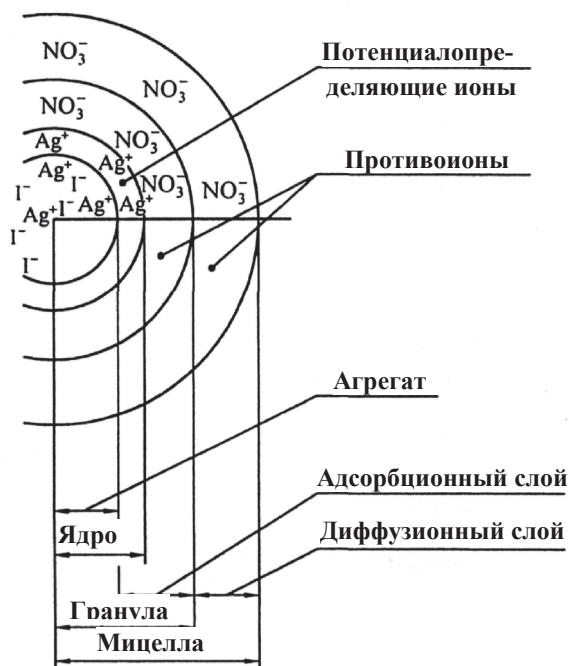
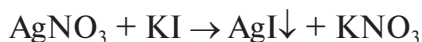


Рис. 23. Строение мицеллы гидрозоля иодида серебра

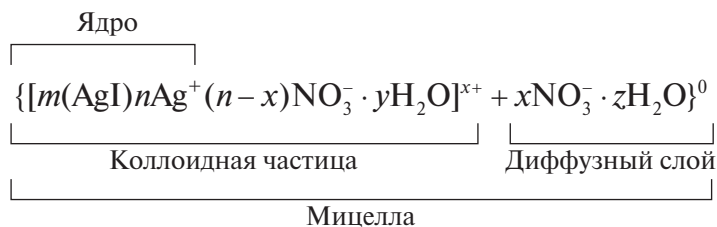
Если к водному раствору нитрата серебра  $\text{AgNO}_3$  медленно приливать раствор иодида калия (в системе избыток ионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{NO}_3^-$ ), то образуется гидрозоль иодида серебра по уравнению



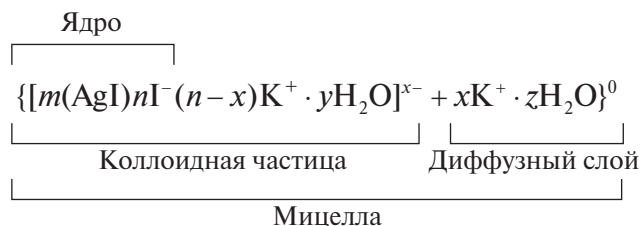
Сначала образуется кристаллический агрегат  $m$  ( $\text{AgI}$ ), который, согласно правилу Панета — Фаянса, адсорбирует на своей поверхности ионы, входящие в состав кристаллической решетки агрегата и присутствующие в растворе в избытке (в данном случае  $\text{Ag}^+$ ). Образующаяся частица называется ядром мицеллы, а ионы серебра —

потенциалопределяющими ионами. К положительно заряженному ядру мицеллы притягиваются противоионы (для данной системы  $\text{NO}_3^-$ ). Часть противоионов адсорбируется на частице, образуя с ней не только электростатические, но и ван-дер-ваальсовы связи. Это так называемый адсорбционный, или плотный, слой противоионов. Вместе с ним система обозначается как коллоидная частица или гранула. Остальная часть противоионов диффузно расположена в жидкой фазе, образуя диффузный слой. Вместе с ним частица называется мицеллой. Считается, что при перемещении частицы в среде граница скольжения проходит между адсорбционным и диффузными слоями противоионов, то есть коллоидная частица перемещается как единое целое, а диффузный слой противоионов формируется все время заново.

Таким образом, коллоидная частица (или гранула) состоит из ядра и противоионов адсорбционного слоя. Она имеет заряд. Гранула совместно с противоионами диффузного слоя составляет мицеллу, заряд которой равен нулю. Структурную формулу мицеллы можно записать следующим образом:



Если к водному раствору иодида калия медленно приливать раствор нитрата серебра (в системе избыток ионов  $\text{K}^+$  и  $\text{I}^-$ ), то образуется золь иодида серебра с отрицательным зарядом коллоидных частиц:



Следует отметить, что, кроме ядра и противоионов, в состав коллоидной частицы и мицеллы входят молекулы растворителя.

**Устойчивость дисперсных систем.** Под устойчивостью дисперсной системы понимают ее способность сохранять во времени средний размер частиц и их равномерное распределение в среде. Иногда сюда добавляют также условия постоянства состава частиц, исключая тем самым возможные химические превращения. Согласно Н. П. Пескову, устойчивость дисперсных систем бывает двух видов.

Седиментационная устойчивость — способность дисперсной системы сохранять равномерное распределение частиц дисперсной фазы по объему дисперсионной среды, то есть устойчивость системы к разделению (расслоению) фаз при седиментации.

Агрегативная устойчивость дисперсной системы — это способность системы сохранять частицы дисперсной фазы в дисперсионной среде без их укрупнения (агрегации). На рис. 24 приведена блок-схема устойчивости дисперсных систем.

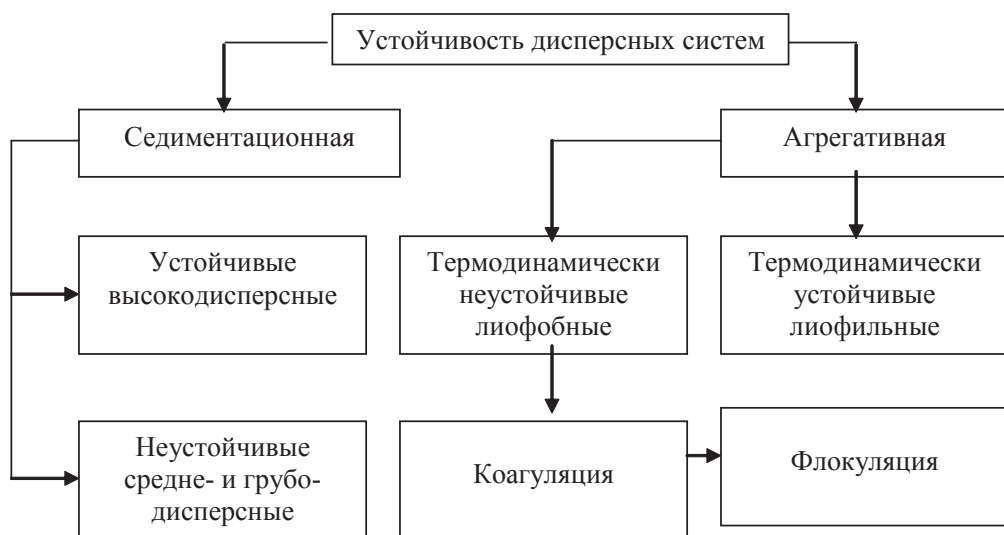


Рис. 24. Блок-схема устойчивости дисперсных систем

В соответствии с общими физико-химическими основами устойчивость рассматривают как с позиций термодинамики, так и с позиций кинетики. Как было указано выше, лиофильные системы термодинамически устойчивы, диспергирование вещества происходит самопроизвольно. Они характеризуются постоянством содержания и размеров частиц. Леофобные системы термодинамически не устойчивы, диспергирование вещества идет с затратой энергии извне. Устойчивость

(следовательно, и время существования системы) здесь определяется кинетическими факторами, то есть кинетикой коагуляции и последующей седиментацией.

Перечислим факторы устойчивости дисперсных систем, то есть факторы, которые способны удерживать дисперсные частицы от агрегации и седиментации. Первый фактор защиты — это двойной электрический слой (ДЭС), образованный на поверхности частиц. В этом случае слипанию коллоидных частиц препятствует наличие у них заряда и  $\zeta$ -потенциала. Второй возможный фактор защиты — адсорбция ПАВ на поверхности частиц. Как известно, ПАВ уменьшает разность полярностей между средой и частицами, что снижает поверхностное натяжение и способствует дроблению частиц. Вокруг гидрофильных «головок» ПАВ ориентируются диполи воды. В результате формируется защитный адсорбционно-сольватный слой. Данный эффект обозначается как коллоидная защита. Стабилизирующим фактором является вязкость дисперсионной среды: чем больше вязкость, тем меньше скорость столкновения и седиментации частиц. Наконец, отметим энтропийный фактор устойчивости дисперсных систем, то есть стремление любой системы к беспорядку. Этот фактор препятствует и агрегации (при агрегации «беспорядок» уменьшается), и седиментации. Действие данного фактора проявляется в диффузионных перемещениях частиц.

Помимо стабилизирующих, следует назвать и факторы, снижающие устойчивость дисперсных систем. Это, во-первых, силы ван-дер-ваальсова притяжения между частицами, действующие на малых расстояниях. Во-вторых, наличие в среде электролитов, которые влияют на заряд и  $\zeta$ -потенциал частиц. Таким образом, устойчивость системы определяется балансом факторов обоих типов.

Большую роль в коагуляции частиц играют *ван-дер-ваальсовы взаимодействия*. Данные силы — это силы взаимодействия между диполями: постоянными или непостоянными. Постоянными диполями являются полярные группы, то есть группы, в целом не заряженные, но в которых электрический заряд всегда распределен асимметрично. Непостоянные диполи образуются из неполярных групп и атомов. Из-за движения электронов в них возникают мгновенные дипольные моменты, что и приводит к взаимодействию таких групп или атомов. Соответственно различают три вида ван-дер-ваальсовых взаимодействий:

- ориентационные силы — между постоянными диполями;
- индукционные силы — между постоянным диполем и неполярной группой, где постоянный диполь индуцирует асимметрию электронного облака;
- дисперсионные (лондоновские) силы — между двумя неполярными группами.

Существует теория, которая рассматривает баланс энергий отталкивания и притяжения между коллоидными частицами и исходя из этого объясняет устойчивость или неустойчивость дисперсных систем. По первым буквам фамилий авторов (Дерягин, Ландау, Фервей, Овербек) она обозначается как теория ДЛФО. В простейшем варианте из вышеперечисленных факторов устойчивости теория учитывает только один — наличие вокруг частиц ДЭС (что вызывает электрическое отталкивание частиц), а из факторов, снижающих устойчивость, — лишь ван-дер-ваальсово притяжение между частицами.

Частицы дисперсных систем можно представить двумя параллельными пластинами с ДЭС. Используя уточненную теорию Лондона о межмолекулярных силах, можно получить выражение для энергии притяжения пластин в зависимости от расстояния между ними:

$$E_{\text{прит}} = -\frac{A}{r^2}. \quad (62)$$

Энергия межмолекулярного притяжения, обусловленная силами Ван-дер-Ваальса, обратно пропорциональна шестой степени расстояния между молекулами:

$$E_{\text{прит. мол}} = -\frac{A_0}{r^6}. \quad (63)$$

Сравнивая выражения (62) и (63) ( $A$  и  $A_0$  — константы), можно прийти к выводу, что энергия притяжения коллоидных частиц уменьшается с увеличением расстояния между ними значительно медленнее, чем в случае молекул, поэтому коллоидные частицы взаимодействуют на более далеких расстояниях, чем молекулы.

Частицы дисперсной фазы, имея ДЭС, по мере сближения будут отталкиваться. Силы отталкивания не подчиняются закону Кулона, поскольку заряд частиц полностью компенсирован противоионами. Энергия отталкивания ( $E_{\text{отт}}$ ) обусловлена деформацией только диффузионной части ДЭС при перекрывании ионных атмосфер и увели-



чивается по экспоненте с уменьшением расстояния в соответствии с уравнением

$$E_{\text{отт}} = B \cdot e^{-r\chi}, \quad (64)$$

где  $\chi = 1/\lambda$  — обратная эффективная толщина диффузионного слоя;  $B$  — сложная функция характеристик ДЭС.

Результирующее уравнение для энергии взаимодействия  $E$  двух пластин с ДЭС в дисперсионной среде с учетом (62) и (64) имеет вид

$$E = E_{\text{отт}} + E_{\text{прит}} = B \cdot e^{-r\chi} - \frac{A}{r^2}. \quad (65)$$

В уравнении (65) энергия относится к единице поверхности. Оба вида энергии отличаются по знаку, однако заранее предсказать знак  $E$  в выражении (65) не представляется возможным.

На рис. 25 приведены кривые потенциальной энергии взаимодействия коллоидных частиц для притяжения, отталкивания и суммарной энергии. В теории ДЛФО принята система обратных знаков перед энергиями: энергию отталкивания считают положительной, а энергию притяжения — отрицательной. Если  $E > 0$ , преобладает отталкивание частиц, а если  $E < 0$  — преобладает притяжение.

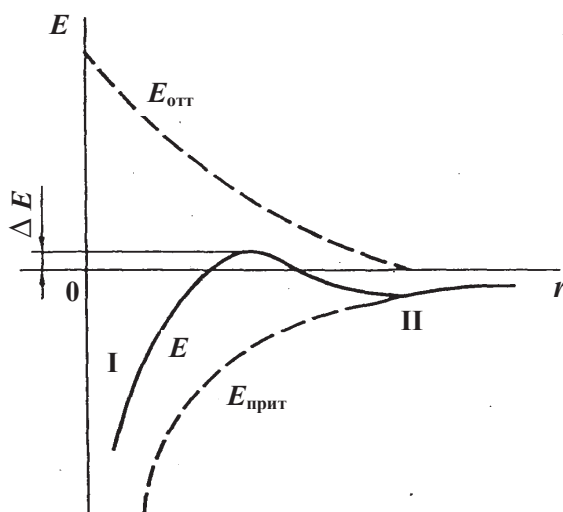


Рис. 25. Кривые потенциальной энергии взаимодействия коллоидных частиц

Экспоненциальная зависимость  $E_{\text{отт}}$  от  $r$  приводит к тому, что  $E_{\text{отт}}$  стремится к постоянной величине при  $r \rightarrow 0$ , в то время как  $E_{\text{прит}}$  стремится к бесконечности.

Таким образом, при малых  $r$  преобладает притяжение, при больших  $r$  также преобладает притяжение, так как экспонента быстро доходит до нуля ( $E_{\text{отт}} \rightarrow 0$ ). На средних расстояниях в зависимости от характеристик ДЭС может присутствовать потенциальный барьер  $\Delta E$ . Тогда суммарная кривая ( $E$ ) будет иметь два минимума. Первый минимум (I) находится на близких расстояниях между частицами, второй минимум (II) — на дальних расстояниях. При сближении частиц они проходят эти области в обратном порядке: минимум II и минимум I. Рассмотрим три возможные ситуации (рис. 25).

*Высокий потенциальный барьер и неглубокий минимум II.* Частицы, имея среднюю тепловую энергию, не задерживаются в минимуме II и не могут преодолеть потенциальный барьер. Дисперсная система устойчива.

*Невысокий потенциальный барьер и неглубокий минимум II.* В этом случае за счет средней тепловой энергии частицы способны преодолеть минимум II и потенциальный барьер, то есть сблизиться на такое расстояние, где начинает преобладать энергия притяжения (минимум I). Происходит коагуляция частиц.

*Высокий потенциальный барьер и глубокий минимум II.* Здесь частицы, обладающие средней тепловой энергией, попав в минимум II, не могут из него выбраться. Иными словами, они фиксируются друг возле друга, не слипаясь и не расходясь вновь. Образуется связнодисперсная система. Примером такой системы может служить гель.

Следует отметить, что существует два вида коагуляции — быстрая ( $\Delta E = 0$ ) и медленная ( $\Delta E > 0$ ). При быстрой коагуляции все соударения частиц эффективны, в то время как при медленной коагуляции эффективна лишь определенная доля соударений.

Теория ДЛФО не учитывает существования гидратного слоя жидкости на поверхности коллоидных частиц. Между тем вряд ли можно представить систему с полным отсутствием взаимодействия между веществами дисперсной фазы и дисперсионной среды даже в случае типично гидрофобных коллоидов (например, золи металлов). Ориентация молекул в гидратных слоях приводит к свойствам, характерным для квазитвердых тел: высокой вязкости, упругости, сопротивлению сдвигу. Эти свойства препятствуют взаимопроникновению слоев

при сближении частиц. Наряду с кинетическими факторами (резкое уменьшение скорости коагуляции вследствие высокой вязкости) следует учитывать и термодинамические: необходимость затраты работы на преодоление упругих сил или на частичную десорбцию молекул гидратной оболочки для уменьшения зазора между частицами. Затраты работы приводят к появлению адсорбционно-гидратного барьера.

Многие золи, например гидроксиды алюминия, кремния, железа и марганца, характеризуются большим развитием и упрочнением гидратных оболочек. Для них дистанции сближения, отвечающие минимуму I, трудно осуществимы. Коагуляция, по-видимому, происходит в минимуме II с образованием рыхлых структурированных агрегатов. Таким образом, помимо электростатического потенциального барьера имеет место адсорбционно-гидратный барьер. Оба они препятствуют процессу сближения и коагуляции коллоидных растворов. Интересно отметить, что для некоторых зольей значимость каждого из факторов устойчивости может изменяться в зависимости от pH среды. Например, золь кремниевой кислоты в области  $\text{pH} = 7 \dots 8$  устойчив главным образом благодаря адсорбционно-гидратному фактору. Он не коагулирует при добавлении электролита даже в больших концентрациях (1 моль/л и более). С увеличением pH гидроксильные группы диссоциируют, фактор устойчивости меняется на электростатический и золь становится более чувствительным к электролитам.

### 2.3.2. Электролитная коагуляция

Устойчивость золя можно нарушить, устранив одноименный заряд коллоидных частиц и защитную гидратную оболочку. На границе раздела «коллоидная частица-среда» устанавливаются два равновесия:

Противоионы в коллоидной частице  $\Leftrightarrow$  Противоионы в среде. (66)

Вода в коллоидной частице  $\Leftrightarrow$  Вода в среде. (67)

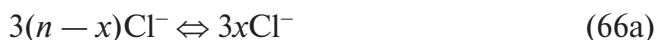
Если сместить равновесие (66) влево, то возрастет число противоионов в коллоидной частице и уменьшится ее заряд. Уменьшение заряда частицы приведет, в свою очередь, к уменьшению числа молекул воды гидратной оболочки коллоидной частицы, то есть к смещению равновесия (67) в правую сторону. Устойчивость коллоидной системы

нарушится. При определенных условиях число противоионов в коллоидной частице может стать таким, что их заряд полностью нейтрализует заряд потенциалобразующих ионов, то есть коллоидная частица станет незаряженной. При этом  $\zeta$ -потенциал будет близок к нулю. Такое состояние коллоидной частицы называют изоэлектрическим. Гидратная оболочка частицы в изоэлектрическом состоянии в значительной мере разрушена. Коллоидные частицы не защищены, при столкновениях слипаются и укрупняются.

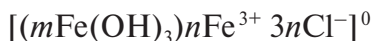
Рассмотрим схему нарушения устойчивости коллоидного раствора на примере золя  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ :



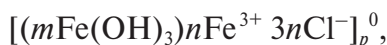
На границе раздела «дисперсная фаза-дисперсионная среда» устанавливается равновесие согласно (66) и (67):



Коагуляция золя связана со смещением равновесия (66 а) в левую сторону, а равновесия (67 а) — в правую. Состав частиц при этом изменяется: они теряют заряд и защитную гидратную оболочку:



Нейтральные частицы укрупняются (коагулируют) и образуют осадок состава:



где  $p$  — число слипшихся частиц в осадке.

Устранить одноименный заряд коллоидных частиц и защитную гидратную оболочку можно многочисленными способами. Действие тепла и холода, электромагнитных полей, жестких излучений, механические воздействия, химические агенты приводят к нарушению устойчивости коллоидных частиц и, следовательно, к коагуляции. Все эти воздействия, столь различные по характеру, обладают общим свойством — они разрушают энергетический барьер, и метастабильная система в процессе коагуляции переходит самопроизвольно в более устойчивое состояние. В практике очистки природных и сточных вод от коллоидных примесей применяют химические агенты.

Добавление электролитов, как мы знаем, понижает устойчивость дисперсных систем вплоть до их коагуляции. Из-за относительно малых концентраций электролитов в пресных источниках водоснабжения дисперсные примеси воды не могут быть скоагулированы естественным образом. Такие возможности возникают лишь при очистке сточных вод, содержащих повышенные концентрации электролитов. Коагуляцию коллоидных примесей в природных водах проводят путем добавления коагулянтов: сульфатов алюминия (III), железа (II, III), хлоридов алюминия и железа (III) и других реагентов, которые либо нарушают агрегативную устойчивость примесей, либо вследствие гидролиза сами образуют коллоиды, которые адсорбируют присутствующие в водной фазе примеси.

Экспериментально установленные закономерности при коагуляции электролитами известны под названием «*правила коагуляции*».

1. Коагуляцию вызывают любые электролиты, но с заметной скоростью она начинается при достижении определенной концентрации; минимальная концентрация электролита, при повышении которой наблюдается коагуляция, называется «*порогом коагуляции*».

2. Коагулирующим действием обладает лишь тот ион электролита, заряд которого противоположен заряду коллоидной частицы, причем его коагулирующая способность выражается тем сильнее, чем выше степень окисления; эта закономерность называется *правилом Шульце–Гарди*.

3. В ряду органических ионов коагулирующее действие возрастает с повышением их адсорбционной способности.

4. В ряду неорганических ионов с одинаковым зарядом их коагулирующая активность возрастает с уменьшением степени гидратации.

5. Началу коагуляции соответствует снижение  $\zeta$ -потенциала до критической величины (около 0,03 В).

6. В осадках, получаемых при электролитной коагуляции, всегда присутствуют ионы, ее вызывающие.

Поясним некоторые правила более подробно. Вместо порога коагуляции ( $\gamma$ ) иногда используют обратную величину — коагулирующую способность:  $V_K = 1/\gamma$ . Используя понятие порога коагуляции, правило Шульце–Гарди записывают следующим образом:

$$\gamma_1 : \gamma_2 : \gamma_3 \approx 500 : 25 : 1.$$

Здесь  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  и  $\gamma_3$  — порог коагуляции для одно-, двух- и трехзарядного иона. Таким образом, если трехзарядный ион вызывает коагуля-

цию в некоторой дисперсной системе, имея концентрацию  $\gamma_3$ , то для такого же эффекта концентрация двухзарядного иона ( $\gamma_2$ ) должна быть в 25 раз больше, а однозарядного иона ( $\gamma_1$ ) — в 500 раз больше.

Существует и другая зависимость порога коагуляции от заряда:  $\gamma \sim 1/z^6$ , то есть порог коагуляции обратно пропорционален шестой степени заряда коагулирующего иона. Отсюда следует соотношение

$$\gamma_1 : \gamma_2 : \gamma_3 \approx 730 : 11 : 1.$$

В теории ДЛФО различают нейтрализационную и концентрационную коагуляции. Нейтрализационная коагуляция характерна для слабо заряженных частиц и невысоких концентраций электролита. Потеря агрегативной устойчивости обусловлена ростом адсорбции противоионов и снижением потенциала диффузного слоя  $\psi_2$  (см. рис. 20). При невысоких концентрациях электролита, если толщина диффузного слоя велика, значения  $\psi_2$  и  $\zeta$ -потенциала близки. Поэтому значение  $\zeta$ -потенциала при нейтрализационной коагуляции достаточно надежно характеризует степень устойчивости золя.

Концентрационная коагуляция характерна для сильно заряженных частиц и при высоких концентрациях электролита. Как известно, чем выше потенциал, тем сильнее противоионы притягиваются поверхностью частиц и своим присутствием экранируют рост электрического поля. Поэтому при высоких значениях  $\psi_2$  силы электростатического отталкивания между частицами не возрастают безгранично, а стремятся к некоторому конечному пределу. Этот предел достигается при  $\psi_2 > 250$  мВ. Отсюда следует, что взаимодействие частиц с высоким  $\psi_2$ -потенциалом не зависит от величины этого потенциала, а определяется только концентрацией и зарядом противоионов. По мере увеличения концентрации электролита величина  $\zeta$ -потенциала снижается, а  $\psi_2$  сохраняет практически свое значение. Соответствие между степенью устойчивости коллоидных частиц и  $\zeta$ -потенциалом отсутствует. Поэтому попытки объяснить коагуляцию только изменением  $\zeta$ -потенциала не всегда обоснованы. Взаимосвязь между рассматриваемыми потенциалами при нейтрализационной и концентрационной коагуляциях приведена на рис. 26.

Таким образом, при нейтрализационной коагуляции потеря устойчивости происходит в результате разряжения коллоидных частиц и уменьшения их  $\psi_2$ -потенциала, а при концентрационной коагуляции потеря устойчивости связана не с падением  $\psi_2$ -потенциала, а вызвана сжатием диффузного слоя.

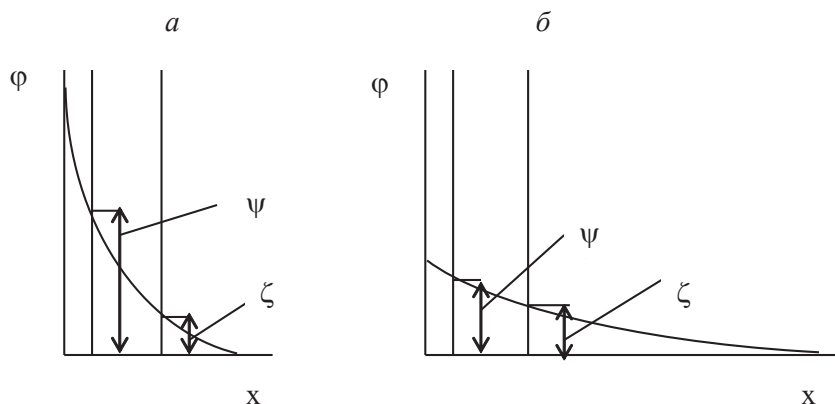


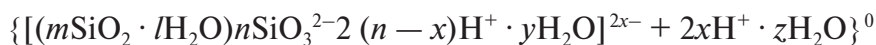
Рис. 26. Взаимосвязь между  $\psi_2$ -потенциалом и  $\zeta$ -потенциалом:

*a* — для сильно заряженной частицы (концентрационная коагуляция);

*б* — для слабо заряженной частицы (нейтрализационная коагуляция)

Природные и сточные воды, содержащие примеси, можно рассматривать как гетерофазные системы, в которых вода является дисперсионной средой, а масса распределенных в воде коллоидных частиц — дисперсной фазой. Приведем несколько примеров дисперсных систем.

Золь кремниевой кислоты:



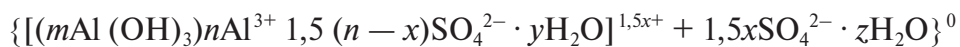
Золь сульфида железа:



Как видно из строения мицелл, коллоидные частицы кремниевой кислоты и сульфида железа заряжены отрицательно. Согласно правилам электролитной коагуляции, коагулирующим действием обладает ион электролита, заряд которого противоположен заряду коллоидной частицы, при этом более эффективно применение иона с большей степенью окисления. Поэтому в качестве коагулянта выбираем сульфат алюминия, содержащий  $\text{Al}^{3+}$ . При добавлении данного электролита в природную воду (разбавленная система) происходит нейтрализационная коагуляция примесей. Кроме того, одновременно происходит гидратация ионов электролита в водной среде, что приводит к ослаблению защитной гидратной оболочки частицы. Диффузия противоионов от поверхности раздела фаз в объем раствора ослабевает, в результате чего диффузный слой сжимается.



Перечисленные процессы нарушают устойчивость коллоидных примесей природной воды и инициируют процесс коагуляции. Однако эффективность очистки воды от коллоидных дисперсий определяется главным образом гетерокоагуляцией или взаимной коагуляцией коллоидов. Сульфат алюминия является солью слабого основания и сильной кислоты. При его гидролизе в водной фазе образуются гидрозоли алюминия, то есть лиофобные коллоиды с положительным зарядом частиц. Мнения о строении мицеллы гидроксида алюминия расходятся. Поэтому существующие формулы гидрозолей носят весьма условный характер. В предположении, что потенциалобразующим ионом является  $Al^{3+}$ , формулу мицеллы гидроксида алюминия можно записать следующим образом:



Положительно заряженные коллоидные частицы гидроксида алюминия нейтрализуют отрицательно заряженные коллоидные примеси воды. Частицы различной природы при этом слипаются друг с другом и выпадают в осадок. Коагуляция обычно заканчивается выведением из очищенной воды хлопьевидного осадка.

Несмотря на большую эффективность, технология очистки воды, основанная на применении коагулянтов, обладает и рядом недостатков. Важнейший из них — небольшая прочность хлопьев, образующихся при коагуляции, что приводит к разрушению осадка в осветлителях и выносу загрязнений из фильтрующей загрузки. Для повышения качества очищенной воды в дополнение к коагулянту в качестве реагентов используют известь, бентонитовые глины, а также проводят предварительную обработку воды повышенными дозами хлора. Однако наилучшие результаты, позволяющие значительно усовершенствовать технологию очистки воды, достигаются при применении флокулянтов.

В качестве флокулянтов, как правило, применяются высокомолекулярные вещества, образующие с находящимися в воде грубодисперсными и коллоидными частицами трехмерные структуры (агрегаты, хлопья, комплексы). Флокулянты применяются как самостоятельно, так и в сочетании с коагулянтами. Флокуляция отличается от обычной электролитной коагуляции образованием полимерных мостиков между коллоидными частицами или хлопьями гидроксидов алюминия и железа. Образующиеся агрегаты обладают повышенной прочностью и, выпадая в осадок, не разрушаются.



На процесс коагуляции примесей воды в объеме оказывают влияние следующие факторы: концентрация водородных ионов в воде, анионный состав воды, правильный выбор дозы коагулянта, щелочность воды, температура воды, условия перемешивания, быстрота смешения коагулянта с водой, содержание в воде естественных взвесей и т. д. Оптимальные значения каждого из факторов, как правило, определяют опытным путем методом пробного коагулирования.

### 2.3.3. Коллоидные поверхностно-активные вещества

Коллоидными называют такие поверхностно-активные вещества (ПАВ), молекулы которых способны образовывать мицеллы. Мицеллы — это агрегаты из молекул ПАВ, которые находятся в трех различных состояниях: в виде адсорбционного на поверхности раздела фаз слоя, в качестве истинного раствора и в составе мицелл коллоидного раствора (рис. 27).

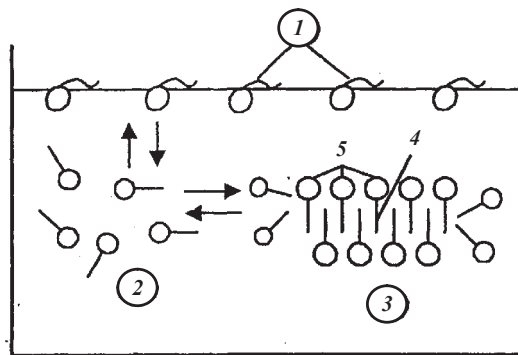


Рис. 27. Коллоидные ПАВ:

1 — на поверхности; 2 и 3 — в виде истинного и коллоидного раствора;  
4 — углеводородное ядро; 5 — полярные ионогенные группы

Различие в состоянии молекул ПАВ можно представить следующей схемой:

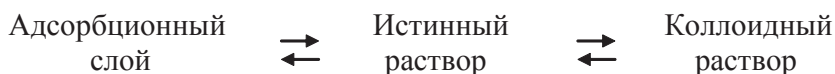


Схема означает, что истинный раствор переходит в коллоидный, состоящий из мицелл. Поэтому коллоидные ПАВ называют еще мицеллярными. Число молекул ПАВ в мицеллах обычно составляет 50–100. Размеры молекул коллоидных ПАВ соответствуют высокодисперсным системам. Не все растворы ПАВ являются коллоидными. Низкомолекулярные спирты, кислоты, другие органические соединения, которые имеют незначительную длину углеводородного радикала, не образуют мицеллы. Для коллоидных ПАВ характерно оптимальное соотношение между длиной углеводородного радикала и свойствами полярной гидрофильной частью молекулы. Подобное соотношение определяется гидрофильно-лиофильным балансом (ГЛБ):

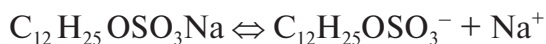
$$\text{ГЛБ} = (b + \psi v)/a, \quad (68)$$

где  $b$  — параметр, зависящий от природы ПАВ;  $\psi$  — энергия взаимодействия в расчете на одну  $-\text{CH}_2-$  группу;  $v$  — число групп  $-\text{CH}_2-$  в углеводородном радикале (групповое число);  $a$  — параметр, определяющий сродство полярной группы молекулы ПАВ к воде.

ГЛБ является эмпирической безразмерной величиной. Величина  $(b + \psi v)$  характеризует энергию взаимодействия неполярных групп молекул ПАВ к углеводородной жидкости, величина  $a$  характеризует сродство полярной группы молекулы ПАВ к воде.

В зависимости от природы полярной группы и ее способности к диссоциации на ионы различают неионогенные ПАВ, анионные ПАВ, катионные ПАВ и амфолиты.

*Анионные ПАВ* при диссоциации образуют в воде поверхностно-активный анион и гидратированный катион, например катион щелочного металла или аммония:

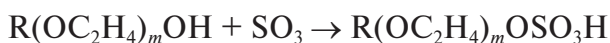


Старейшим типом анионных ПАВ являются водорастворимые соли алифатических кислот (мыла). Натриевые мыла, получаемые из кислот кокосового, пальмового, говяжьего и свиного жира, являются традиционной основой туалетного мыла. Синтетические жирные кислоты получают каталитическим окислением парафина.

Преобладающим типом анионных ПАВ были и остаются алкилсульфаты и алкилэтоксисульфаты. Продукты синтезируют путем сульфата-

тирования высших алифатических спиртов и их этоксилатов концентрированной серной, хлорсульфоновой, сульфаминовой кислотами, олеумом или газообразным серным ангидридом:

40 °C



Из числа новых анионных ПАВ следует выделить эфирикарбоксилаты  $\text{R}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m\text{OCH}_2\text{COONa}(\text{H})$ . Для них характерны прекрасные дерматологические свойства, устойчивость к кислым средам и хорошая совместимость с катионными ПАВ. Сырьем для получения эфирикарбоксилатов обычно служат этоксилаты спиртов с  $m$  от 4 до 9 или алкилэтоксипропоксилаты.

*Катионные ПАВ.* У катионных ПАВ, наоборот, ответственность за поверхностную активность несет катион:



Из катионных ПАВ наиболее известны амины и четвертичные аммониевые основания. Первичные амины  $\text{RNH}_2$  получают аммонолизом алифатических спиртов, каталитическим гидрированием высших нитрилов и амидов, взаимодействием алкилгалогенидов с аммиаком и некоторыми другими способами. Наибольшее промышленное значение имеет следующая схема получения аминов:

40 °C

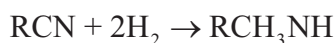


Амиды гидрируют либо подвергают деструктивной дистилляции:

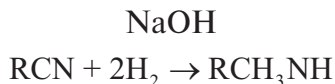


Гидрирование проводят при 120...150 °C в присутствии скелетного катализатора:

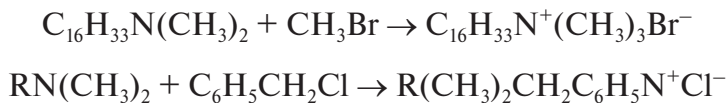
Ni



Третичные амины получают из первичных аминов и алкилгалогенидов:



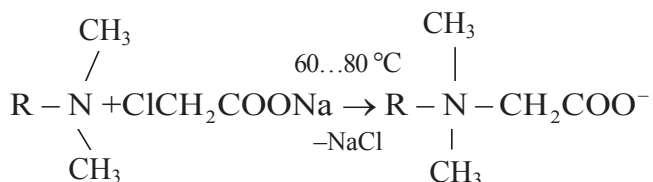
Алифатические амины являются важными продуктами для получения четвертичных аммониевых оснований (ЧАО). Так, кватернизацией третичных аминов синтезируют цетилтриметиламмонийбромид и алкилдиметилбензиламмонийхлорид:



*Амфолиты.* К природным амфотерным ПАВ, или амфолитам, относятся некоторые фосфолипиды, например лецитины, — сложные эфиры фосфорной кислоты с глицеридами жирных кислот и холином.

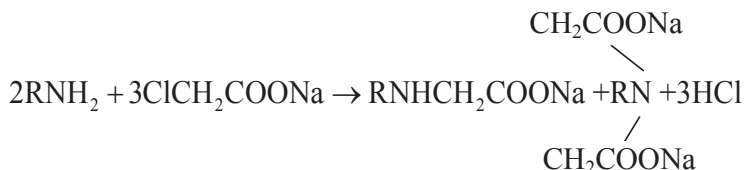
Промышленное значение в основном имеют амфолиты карбоксибетаинового ряда, а также производные аминокислот. Годовой объем их промышленного производства свыше 10 тыс. т, что составляет около 1,5 % мирового производства ПАВ. Они обладают хорошей совместимостью с ПАВ всех типов, устойчивостью в жесткой воде и хорошими пенообразующими свойствами.

ПАВ бетаинового типа получают кватернизацией третичных аминов монохлорацетатом натрия:

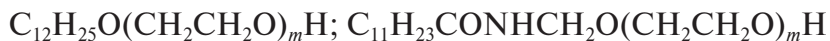


Сульфобетаины и сульфатобетаины, в отличие от карбоксибетаинов, независимо от pH среды проявляют и катионные, и анионные свойства, в связи с чем их иногда выделяют в самостоятельную подгруппу цвиттерионных ПАВ.

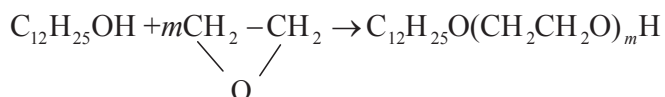
Для получения амфолитов аминокислотного типа в качестве сырья используют алифатические амины:



*Неионогенные ПАВ.* Наиболее типичными представителями неионогенных ПАВ являются производные оксида этилена — оксиэтилированные алифатические спирты и алкилолаамиды:

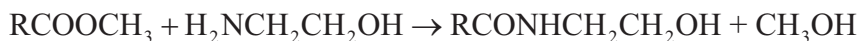


Технология промышленного получения оксиэтилированных алифатических спиртов основана на реакции присоединения окиси этилена, катализируемой кислотой или щелочью, к реакционно-способному гидроксилсодержащему соединению, например к спирту:

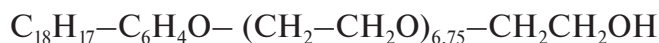


Алкилолаамиды алифатических кислот синтезируют конденсацией кислот, метиловых эфиров кислот с соответствующими алкилоламинами:

$$100...140\text{ }^{\circ}\text{C}$$



Неионогенные ПАВ типа ОП-7 и ОП-10 получают путем взаимодействия алкилфенолов с оксидом этилена. Обычно в результате реакции получают смесь полимергомологов с распределением молекулярных масс, соответствующих пуассоновскому. В этом случае среднестатистическая формула ОП-7 имеет вид



В молекуле ОП-10 число оксиэтиленовых групп близко к 10.

**Ассоциация ПАВ в растворах.** Способность к ассоциации (мицеллообразованию) в водных растворах обусловлена, с одной стороны, дифильным строением ПАВ, с другой — уникальной, пронизанной водородными связями структурой воды.

Наличие в структуре ПАВ полярных групп обеспечивает определенную степень их сродства к воде, а неполярные группы, обычно длинноцепочечные алифатические радикалы, придают ПАВ гидрофобные

свойства и, следовательно, способность концентрироваться на границе раздела фаз.

При интерпретации явлений, связанных с самоассоциацией ПАВ в водных растворах, используют теорию Немети — Шераги, согласно которой вода представляет собой двухструктурную жидкость, состоящую из льдоподобных упорядоченных ассоциатов («айсбергов») и окружающих их молекул бесструктурной («мономерной») воды. Соотношение этих форм определяется минимумом свободной энергии при данных условиях.

Внедрение в систему углеводородных цепей, способных лишь к дисперсионным взаимодействиям, ведет к росту вокруг них упорядоченных льдоподобных областей ассоциированной воды. При определенном критическом содержании углеводородных цепей это приводит к их коллективному выдавливанию, то есть к образованию новой масляной фазы. Поскольку на конце цепи ПАВ имеется гидратированная полярная группа, обеспечивающая определенную степень сродства к воде, то при достаточно низком межфазном натяжении происходит самопроизвольное диспергирование масляной фазы с некоторым наиболее вероятным распределением микрочастиц по размерам.

Энтропия молекул воды при этом возрастает и полностью компенсирует энергию ван-дер-ваальсова взаимодействия алкильных цепей с водой. Претерпевая самоассоциацию, цепи утрачивают до некоторой степени трансляционную и вращательную свободу; отрицателен также энтропийный вклад полярных групп ПАВ.

Таким образом, склонность к самоассоциации молекул ПАВ в водных растворах, по современным представлениям, определяется энтропийным выигрышем вследствие уменьшения упорядоченности, прилегающей к неполярным «хвостам» неассоциированных молекул. Ассоциаты, образуемые дифильными молекулами ПАВ, являются типично лиофильными коллоидными системами, находящимися в термодинамическом равновесии.

**Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ).** Согласно определению, выработанному ИЮПАК, ККМ — это сравнительно узкий интервал концентраций, обозначающих предел, ниже которого мицеллы практически не обнаруживаются, а выше — практически все ПАВ образуют мицеллы. Кроме того, это диапазон, в котором многие свойства растворов ПАВ, графически построенные как функция концентрации, претерпевают существенные изменения. Отметим, что

ассоциация под влиянием гидрофобных взаимодействий не является привилегией синтетических ПАВ. Склонностью к агрегации в водных растворах обладают многие красители, белки, биологически активные и лекарственные вещества. Однако понятие ККМ к ним неприменимо, так как образование и рост ассоциатов носят постепенный, а не критический, массовый характер.

Важнейшие признаки мицеллообразующего высокомолекулярного органического реагента, в частности синтетических ПАВ, следующие:

- достаточно низкое значение ККМ;
- отсутствие при концентрациях, равных или выше ККМ, ассоциатов с числами агрегации  $q$ , существенно меньшими среднего;
- резкий рост  $q$  в области ККМ (до значений не менее 20) и его неизменность с дальнейшим увеличением концентрации ПАВ, причем чем больше  $q$ , тем выше кооперативность процесса мицеллообразования и тем в более узком концентрационном интервале лежит ККМ.

Существенным следствием этих признаков является тот факт, что мицеллы ПАВ практически монодисперсны, а концентрация немиецеллированного ПАВ практически постоянна. Однако в случае неионогенных ПАВ, особенно при температурах, близких к точке помутнения, а также у некоторых ионогенных ПАВ в присутствии электролитов область антикооперативности может быть выражена достаточно слабо. В определенных условиях здесь образуются полидисперсные мицеллы с  $q$  порядка сотен и даже тысяч единиц. Эти отклонения в свойствах растворов ПАВ происходят вследствие либо протекания вторичной агрегации (неионогенные ПАВ), либо появления более крупных несферических менее подвижных мицелл (анионные ПАВ).

Способностью к мицеллообразованию обладают все синтетические и природные ПАВ, молекулы которых имеют гибкие алкильные цепи с числом углеродных атомов свыше семи и в достаточной степени сбалансированы полярной группой (или несколькими группами). Рассредоточение полярных групп по цепи ПАВ повышает ККМ и снижает вероятность мицеллообразования. Мицеллообразование затрудняется и с увеличением заряда ионогенной группы.

Наиболее низкие значения ККМ отмечены у неионогенных ПАВ, отталкивание полярных групп которых обусловлено стерическими затруднениями и энтропийным фактором. В отличие от анионных и катионных ПАВ водорастворимость неионогенных ПАВ обеспечивает-

ся за счет незаряженных гидратированных полярных групп, таких как полиоксиэтиленовая или полиглицеридная цепочка.

В силу структурных ограничений для ПАВ с одной полярной группой и двумя гидрофобными «хвостами» предпочтительна не мицеллярная, а ламеллярная форма ассоциации. При диспергировании в воде двуцепочечные ПАВ образуют гидратированные биослои (ламеллы) или везикулы — упорядоченные сферические ассоциаты, представляющие собой свернутые, полые внутри биослои и значительно превосходящие по размерам мицеллы.

Мицеллообразование ПАВ является фазовым переходом второго рода, поэтому ККМ — не точка, а область, хотя и достаточно узкая. Разные методы определения ККМ неодинаково чувствительны к изменению свойств в пределах этой области, поэтому дают подчас несколько расходящиеся результаты. Тем не менее ККМ является одной из важнейших характеристик ПАВ, если метод и условия эксперимента строго оговорены.

Зависимость ККМ от числа углеродных атомов алкильной цепи ПАВ выражается полулогарифмической зависимостью

$$\lg \text{ККМ} = A - BN, \quad (69)$$

где  $A$  — константа, характерная для данной полярной группы и температуры;  $B$  — константа, равная 0,28...0,30, для углеводородных ПАВ.

Физический смысл констант установлен К. Шиной:  $A$  содержит вклад в свободную энергию мицеллообразования гидрофильной группы ПАВ,  $B$  — инкремент группы  $-\text{CH}_2-$ .

Температура и давление относятся к числу параметров, слабо влияющих на мицеллообразование. Это свидетельствует о преимущественно энтропийной его природе.

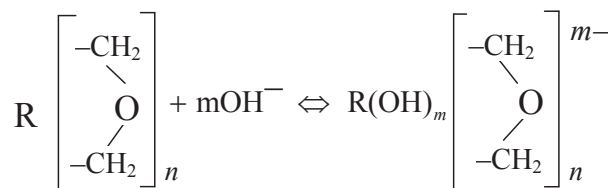
Ионы электролитов, одинаковые по знаку с ионами ПАВ, тем в большей степени изменяют ККМ, чем выше их концентрация и валентность. Из большого числа работ, посвященных изучению влияния солей на ККМ, следует, что логарифм ККМ находится в линейной зависимости от логарифма концентрации соответствующих ионов (в литературе их называют также противоионами), образующихся в результате диссоциации добавляемых солей. Чем больше их концентрация, тем меньше ККМ.

Подавляющая часть водорастворимых солей вследствие явления гидратации их ионов связывает определенное количество воды и тем



самым повышает эффективную концентрацию ПАВ. Этот процесс получил название высаливающего эффекта. Чем больше введено солей и чем выше валентность составляющих их ионов, тем сильнее проявляется этот эффект и ККМ сдвигается в сторону меньших концентраций ПАВ. Описанный процесс в определенной степени тождествен процессу изменения ККМ от варьирования концентраций ПАВ.

Принято считать, что влияние pH среды на ККМ ПАВ подобно влиянию солей. Так, влияние гидроксида и хлорида калия на ККМ мыл жирных кислот почти идентично. Однако не все ПАВ подчиняются этому общему правилу. Исключения появляются, когда молекулы ПАВ при изменении pH среды подвергаются структурной денатурации. Например, с увеличением значений pH критическая концентрация мицеллообразования ОП-7 сначала понижается, затем при  $\text{pH} = 7$  проходит через минимум и, наконец, резко возрастает в щелочной среде. Отсутствие заряда на молекулах ОП-7 (ОП-10 и т. д.) в нейтральной среде приводит к низким значениям ККМ. Сильно щелочная среда денатурирует ПАВ по схеме



вследствие чего ККМ сдвигается в сторону очень высоких значений.

Обычные технические ПАВ почти всегда состоят из смеси соответствующих гомологов. Критическую концентрацию мицеллообразования этих ПАВ нельзя определять как среднее арифметическое ККМ индивидуальных ПАВ, составляющих смесь. Как правило, ККМ смесей ПАВ лежит между максимальными и минимальными значениями ККМ индивидуальных компонентов. Однако чем больше различия в значениях ККМ компонентов, тем сильнее снижается первоначальное значение ККМ короткоцепочечных компонентов от введения одной и той же мольной доли длинноцепочечного компонента.

**Солюбилизация** — самопроизвольное растворение мицеллярной фазой ПАВ жидких, твердых и газообразных веществ, незначительно растворимых в обычных условиях в дисперсионной среде с образованием термодинамически стабильного изотропного раствора.

В плане ионной флотации это явление представляет интерес как фактор, который проявляется при использовании в качестве собирателей смесей ПАВ. Если какой-либо показатель, например степень извлечения ионов в пену, невозможно достичь с помощью одного ПАВ, то используют сочетание двух или нескольких ПАВ. В смесях ПАВ неаддитивное изменение того или иного показателя, например ККМ, часто относят за счет синергизма или, наоборот, антагонизма между ПАВ. Так, добавку неионогенного ПАВ к анионному считают синергической, если она снижает ККМ сильнее, чем следовало бы ожидать исходя из ККМ отдельных компонентов. В то же время эта добавка может повышать поверхностное натяжение раствора и ухудшать ионную флотацию. Тогда говорят об антагонизме.

**Растворимость ПАВ** с ростом температуры в водной фазе вначале плавно повышается, в дальнейшем при определенной температуре (точнее, узком интервале температур) наблюдается резкое увеличение растворимости ПАВ. Температуру, при которой имеет место перелом на кривой растворимости, называют точкой Крафта ( $T_K$ ). Практически неограниченный рост растворимости обусловлен мицеллообразованием ПАВ, тогда как межмицеллярная концентрация «мономерного» ПАВ меняется незначительно. На рис. 28 приведена фазовая диаграмма раствора ПАВ в районе точки Крафта.

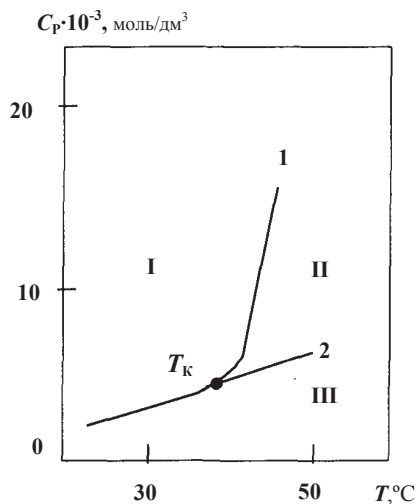


Рис. 28. Фазовая диаграмма тетрадекансульфоната натрия в водном растворе вблизи точки Крафта:

1 — кривая растворимости  $C_p$ ; 2 — кривая ККМ

Кривая 1 — это кривая растворимости ПАВ, которая разграничивает область существования кристаллогидратов ПАВ (I) с мицеллярной областью (II) и областью истинного раствора (III). Кривая 2 соответствует началу процесса мицеллообразования. Точка Крафта интерпретируется как тройная точка на диаграмме состояния ПАВ, в которой существуют в равновесии мицеллы, ионы и кристаллы ПАВ.

В общем случае  $T_K$  зависит от строения ПАВ и является функцией состава раствора. У додецилсульфатов щелочных металлов, аммония, короткоцепочечных четвертичных аммониевых оснований (ЧАО) и алканоламинов  $T_K$  лежит ниже 20 °С. В ряду додецилсульфатов щелочно-земельных металлов  $T_K$  наблюдается при больших температурах.

---

# ФИЗИКОХИМИЯ РЕАКЦИЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

---

## 3.1. Термодинамика реакций

---

### 3.1.1. Энергетические аспекты реакций

**Термодинамические системы.** Термодинамика является разделом физики, в котором изучаются наиболее общие свойства систем, находящихся в состоянии теплового равновесия, и процессы перехода между этими состояниями, сопровождаемые превращением теплоты в другие виды энергии. Законы термодинамики имеют характер постулатов, то есть бесспорных, не требующих доказательств истин. Они являются фундаментальными законами природы, логичными утверждениями, справедливость которых была доказана всем опытом развития человечества. Противоречий этим законам в природе и технике не найдено. В химической термодинамике используют основные термодинамические положения и приемы применительно к описанию как химических реакций, так и целого ряда физико-химических явлений: фазовые переходы веществ, процессы растворения и др.

Химическая термодинамика рассматривает энергетические аспекты различных процессов и определяет условия их самопроизвольного протекания, что позволяет решить следующие задачи:

- рассчитать тепловые эффекты процессов;
- определить направления самопроизвольного протекания процессов при фиксированных внешних условиях;
- рассчитать константы равновесия химических реакций.

В термодинамике объектом рассмотрения является система. *Термодинамическая система* — любой объект природы, состоящий из достаточно большого количества частиц (не менее  $10^{10}$ ) и отделенный от окружающей среды реальной (например, межфазовой) или условной (так называемой контрольной поверхностью) границей. Термодинамические системы делят на три вида: изолированные, закрытые и открытые.

Изолированные системы не могут обмениваться с окружающей средой ни энергией, ни массой (изолированный термостат, Вселенная в целом). Закрытые системы могут обмениваться с окружающей средой энергией, но не массой (совокупность молекул растворенного вещества). Открытые системы могут обмениваться с окружающей средой и энергией, и массой (живые объекты).

В химической термодинамике обычно рассматривают закрытые системы. К закрытым системам можно отнести раствор. Внешней средой в данной системе может быть растворитель, если он не участвует в какой-либо реакции, протекающей в растворе. Любая система может быть в различных состояниях. Состояние системы характеризуется ее физическими и химическими свойствами (объем, давление, температура, химический состав и т. д.). Для описания того или иного состояния системы используют термодинамические характеристики: параметры состояния и функции состояния. Свойства, выбранные в качестве независимых переменных, называют параметрами состояния. Величина, определяемая этими параметрами, однозначно характеризующая систему, не зависящая от пути ее перехода из одного состояния в другое, называется функцией состояния.

В качестве параметров состояния приняты следующие характеристики: температура ( $T$ ), давление ( $P$ ) и количество вещества ( $n$ ). Объем ( $V$ ) находят из уравнения состояния Менделеева — Клайперона  $PV = RT$  ( $R$  — универсальная газовая постоянная) через параметры  $T$  и  $P$ . Остальные характеристики зависят от этих трех параметров и являются функциями системы: внутренняя энергия ( $U$ ), энтальпия ( $H$ ), энтропия ( $S$ ) и энергия Гиббса ( $G$ ).

Функции состояния в отличие от параметров состояния характеризуют не состояние вещества, а состояние термодинамической системы. Изменение функций состояния определяется заданными начальным и конечным состояниями системы и не зависит от пути перехода от одного состояния в другое.

Любое изменение параметров системы называется процессом. В термодинамике принципиальное значение имеет подразделение всех процессов на обратимые и необратимые. Обратимые процессы — такие, в которых малейшее противоположное воздействие меняет направление на обратное. Это означает, что все промежуточные состояния системы и окружающей среды в таком процессе — равновесные. Поэтому часто обратимые процессы называют еще равновесными. Необратимые процессы — такие, которые не могут быть обращены. После термодинамического необратимого процесса систему при определенных условиях можно вернуть в исходное состояние, то есть осуществить химическую обратимость. Но для этого требуется произвести какие-либо изменения в системе или в окружающей среде, например, повысить концентрацию продуктов реакции или подвести дополнительную теплоту и т. д. Практически каждый реальный процесс в той или иной мере термодинамически необратим.

Все химические процессы можно разделить на две большие группы: самопроизвольные, то есть протекающие без подвода энергии от внешнего источника, и несамопроизвольные (энергозависимые), для осуществления которых необходима постоянная энергетическая подпитка. Примерами самопроизвольных процессов являются образование ржавчины на металлах, реакция натрия с водой, растворение соли в воде. К несамопроизвольным процессам относятся фотосинтез, протекающий в листьях растений под действием солнечной энергии, окислительно-восстановительные реакции на аноде и катоде при электролизе.

Различают следующие виды процессов: изотермический ( $T = \text{const}$ ), изобарный ( $P = \text{const}$ ), изохорный ( $V = \text{const}$ ), изохорно-изотермический ( $V = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$ ), изобарно-изотермический ( $P = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$ ). В качестве идеализированного химического процесса в термодинамике наиболее часто рассматривают реакции, протекающие в изобарно-изотермических условиях.

**Внутренняя энергия.** Внутренняя энергия  $U$  состоит из четырех слагаемых:

- кинетической энергии поступательного, вращательного и колебательного движения входящих в систему частиц ( $E_k$ );
- потенциальной энергии взаимодействия молекул ( $E_n$ );
- химической энергии связи атомов молекул ( $E_x$ );
- атомной энергии взаимодействия элементарных частиц ( $E_A$ ).

При протекании химических реакций атомные ядра не расщепляются ( $E_A = \text{const}$ ), поэтому изменение внутренней энергии системы при переходе исходных веществ к продуктам реакции может быть представлена формулой

$$\Delta U = U_{\text{прод}} - U_{\text{исх}} = \Delta E_{\text{к}} + \Delta E_{\text{п}} + \Delta E_{\text{х}}. \quad (70)$$

Внутренняя энергия является функцией состояния системы. Абсолютное значение  $U$  определить практически невозможно даже для самых простых систем. Однако в этом нет необходимости, поскольку в теории и практике количественно определяют лишь изменение этой величины:  $\Delta U = U_2 - U_1$  при переходе системы из состояния 1 в состояние 2.

Об изменении внутренней энергии в процессе перехода из состояния 1 в состояние 2 судят по количеству переданной теплоты ( $Q$ ) и количеству совершенной работы ( $A$ ). Единицы измерения теплоты и работы совпадают с единицами измерения энергии. В международной системе СИ  $[Q] = [A] = \text{Дж}$  или  $\text{кДж}$ . В литературе встречаются выражения этих величин в калориях:  $1 \text{ кал (термох.)} = 4,184 \text{ Дж}$ .

Теплота  $Q$  является микроскопической формой передачи энергии при столкновении хаотически движущихся молекул и атомов соприкасающихся тел. Теплопередача осуществляется в форме теплопроводности, излучения или конвекции. Направление передачи энергии определяется температурой: от более нагретых участков к менее нагретым. В ходе экзотермических реакций теплота выделяется и система отдает энергию в окружающую среду ( $Q < 0$ ). В случае эндотермических реакций, идущих с поглощением теплоты, система охлаждается и забирает энергию из окружающей среды ( $Q > 0$ ).

Работа  $A$  обусловлена действием системы против внешних сил, нарушающих равновесие. Работа — макроскопическая форма передачи энергии от упорядоченного поступательно движущегося потока большого числа частиц системы к частицам окружающей среды. Система совершает работу расширения ( $A > 0$ ), окружающая среда совершает над системой работу сжатия ( $A < 0$ ). Таким образом, в термодинамике принято считать положительными теплоту, полученную системой от окружающей среды, и работу, совершенную системой.

Количество теплоты  $Q$ , сообщенное системе, расходуется на увеличение ее внутренней энергии  $\Delta U$  и на совершение работы  $A$  системой (первый закон термодинамики):

$$Q = \Delta U + A. \quad (71)$$

При химических реакциях под  $A$  в основном подразумевается работа против внешнего давления. Она в первом приближении равна произведению давления  $P$  на изменение объема  $\Delta V$  системы:

$$A = P(V_2 - V_1) = P\Delta V. \quad (72)$$

### 3.1.2. Энтальпийный и энтропийный факторы реакций

**Энтальпия.** *Тепловым эффектом* химической реакции называется количество теплоты, выделяемой или поглощаемой в результате осуществления химической реакции. Теплота процесса, в отличие от внутренней энергии, не является функцией состояния системы. Теплота становится функцией состояния системы только при определенных условиях. Рассмотрим тепловые эффекты реакций при постоянном объеме  $Q_V$  и постоянном давлении  $Q_P$ , то есть в изохорном и изобарном процессах. При изохорном процессе  $A = 0$ , так как изменение объема системы не происходит. Теплота, сообщенная системе, при переходе из состояния 1 в состояние 2 расходуется на увеличение ее внутренней энергии:

$$Q_V = U_2 - U_1 = \Delta U. \quad (73)$$

В этих условиях теплота  $Q_V$  характеризует изменение состояния системы, то есть является функцией состояния системы.

Для изобарного процесса тепловой эффект  $Q_P$  будет

$$Q_P = \Delta U + P\Delta V. \quad (74)$$

На основании уравнения (74) введем понятие энтальпии системы  $H$ :

$$H = U + PV. \quad (75)$$

В соответствии с уравнением (75) энтальпия равна сумме внутренней энергии и произведения объема на давление. Энтальпия, подобно внутренней энергии, характеризует энергетическое состояние системы, но включает энергию, затрачиваемую на преодоление внешнего давления, то есть на работу расширения. С учетом этого условия энтальпия является функцией состояния системы. Используя уравнения (74) и (75), можно записать

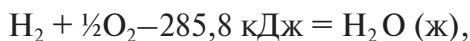


$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H, \quad (76)$$

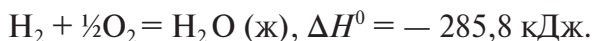
то есть изменение энтальпии  $\Delta H$  является тепловым эффектом реакции  $Q_p$  при постоянном давлении. Следовательно,  $\Delta H = H_2 - H_1$  зависит только от начального 1 и конечного 2 состояний системы, а  $H_2$  и  $H_1$  являются энтальпиями этих состояний. Как и другие функции состояния системы, энтальпия зависит от количества вещества, поэтому ее изменение  $\Delta H$  обычно относят к одному молю вещества и выражают в кДж/моль.

Следует различать энтальпию химических реакций и энтальпию образования соединений. Энтальпию химической реакции, как было указано выше, обозначают  $\Delta H$ , а энтальпию образования соединений —  $\Delta H^0$ . Значения  $\Delta H$  для различных реакций не табулированы. Реакций так много, что подобные таблицы были бы очень большими по содержанию. Вместо этого в таблицах термодинамических свойств приведены стандартные энтальпии образования индивидуальных соединений и ионов. Стандартная энергия образования соединения обозначается символом  $\Delta H^0$  — это изменение энтальпии при образовании соединения из элементов при определенной температуре в условиях, когда каждое исходное вещество и каждый продукт реакции находятся в стандартных состояниях. Общепринятыми условиями стандартных состояний являются:  $T = 25^\circ\text{C}$  (298 К),  $P = 101,3$  кПа и  $C = 1$  моль/л. Тепловые эффекты, относящиеся к данным условиям, называются стандартными и обозначаются  $\Delta H^0$ . Стандартные теплоты образования некоторых веществ приведены в прил. 4.

Раздел химической термодинамики, изучающий тепловые эффекты химических реакций и фазовых превращений, получил название термохимии. Уравнения процессов, в которых указаны тепловые эффекты, называются термохимическими. Тепловой эффект записывается либо непосредственно в уравнении реакции, например:

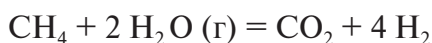


либо после этого уравнения:



В основе термохимических расчетов лежит закон Гесса: тепловой эффект реакции зависит от природы и состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от пути реакции, то есть от чис-

ла и характера промежуточных стадий. Рамки действия закона ограничены изобарно-изотермическими и изохорно-изотермическими процессами. Закон Гесса позволяет рассчитать энтальпию химических реакций. Энтальпия химической реакции равна сумме энтальпий образования продуктов реакции за вычетом суммы энтальпий образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов. Приведем пример термохимического расчета для реакции получения водорода из природного газа:



Тепловой эффект реакции определяется по уравнению

$$\Delta H^0 = \Delta H_{\text{CO}_2}^0 + 4\Delta H_{\text{H}_2}^0 - \Delta H_{\text{CH}_4}^0 - 2\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^0$$

Подставляя значения величин энтальпий образования из прил. 4 (кДж/моль), получаем

$$\begin{aligned} \Delta H^0 &= -1 \cdot 393,51 + 4 \cdot 0 - 1(-74,85) - 2(-241,82) = \\ &= +164,98 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Как видно, данная реакция является эндотермической.

Следует отметить, что теплоту образования простых веществ в устойчивых стандартных условиях принимают равной нулю. В данном примере простым веществом является водород.

**Энтропия.** Согласно постулату Клаузиуса, теплота не может самопроизвольно переходить от менее нагретого тела к более нагретому. Нельзя превратить в работу всю теплоту, полученную от нагревателя, без изменений в окружающей среде. Для объяснения этого факта Клаузиус ввел новую функцию состояния системы ( $S$ ) и назвал ее энтропией (внутренним превращением).

Термодинамические системы состоят из очень большого числа частиц. В подобных системах различают так называемые макро- и микропараметры. К макропараметрам относятся независимые переменные, свойственные системе в целом, например давление ( $P$ ), температура ( $T$ ) и т.д. Данные параметры можно определить экспериментально или рассчитать теоретически. Вместе с тем, каждая частица имеет свои непрерывно изменяющиеся микропараметры (например, координаты  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  в пространстве, скорость, энергию), определение которых для отдельной частицы затруднительно. Совокупность микропараметров каждой частицы называют микросостоянием частицы.

Число микросостояний, посредством которых реализуется данное макросостояние системы, называют *термодинамической вероятностью* ( $W$ ). В отличие от математической вероятности, равной единице или меньшей ее, термодинамическая вероятность представляет собой очень большую величину: значение  $W$  имеет порядок  $10^4$  для системы, состоящей всего из десятка частиц. Для сравнения отметим, что один моль вещества содержит  $6,02 \cdot 10^{23}$  частиц.

Связь энтропии с термодинамической вероятностью определяет уравнение Больцмана:

$$S = k \ln W, \quad (77)$$

где  $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К.

Энтропия количественно характеризует термодинамическую вероятность микросостояний системы. На основании уравнения (77) можно показать, что любой необратимый процесс, самопроизвольно протекающий в изолированной системе, характеризуется увеличением энтропии (второй закон термодинамики). Предположим (рис. 29, а), что в изолированной системе находятся два химически не взаимодействующих газа, например азот и аргон, при одинаковых температуре и давлении, разделенные перегородкой. В этом состоянии термодинамическая вероятность системы равна  $W_1$ . При удалении перегородки (рис. 29, б) газы начнут самопроизвольно диффундировать друг в друга (смешиваться) до тех пор, пока молекулы каждого газа равномерно не распределятся по всему объему.

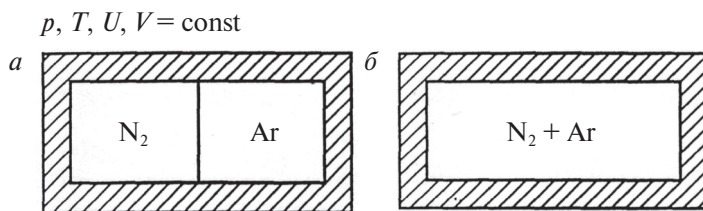


Рис. 29. Схема смешения двух химически не взаимодействующих газов

В данном состоянии термодинамическая вероятность равна  $W_2$ . Система самопроизвольно перешла из менее вероятного состояния в более вероятное ( $W_2 > W_1$ ). Энергетический обмен системы с внешней средой отсутствует, следовательно, единственной причиной протекания этого процесса является увеличение энтропии:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k \ln W_2 - k \ln W_1 = k \ln \frac{W_2}{W_1}, \quad (78)$$

но  $W_2 > W_1$ ;  $\frac{W_2}{W_1} > 1$ ;  $\ln \frac{W_2}{W_1} > 0$ , следовательно,  $\Delta S > 0$ .

Термодинамическая вероятность напрямую связана со степенью беспорядка в расположении частиц системы. Например, из трех агрегатных состояний вещества (кристаллическое, жидкое, газообразное) наибольшей степенью беспорядка характеризуется газ, а наименьшей — кристалл. Молекулы идеального газа не влияют друг на друга и имеют все возможные степени свободы. В жидкости существует межмолекулярное взаимодействие. Частицы кристалла (атомы, молекулы или ионы) расположены в узлах кристаллической решетки и совершают лишь колебательные движения. Поэтому при прочих равных условиях вещество обладает минимальной энтропией в кристаллическом состоянии, а максимальной — в газообразном:

$$S_{(\text{кр})} < S_{(\text{ж})} < S_{(\text{г})}.$$

По этой причине газы называют носителями энтропии.

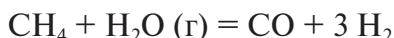
Все процессы, сопровождающиеся увеличением молекулярного беспорядка в системе, ведут к увеличению энтропии ( $\Delta S > 0$ ): плавление и сублимация твердых веществ, испарение жидкостей, расширение газов, растворение кристаллов, химические реакции, протекающие с увеличением количества вещества газов (объема системы). В обратных процессах (затвердевание жидкостей, кристаллизация веществ из растворов, конденсация паров и сжатие газов, химические реакции, протекающие с уменьшением объема системы) степень молекулярного беспорядка уменьшается, следовательно, энтропия системы убывает ( $\Delta S < 0$ ). Энтропия любого вещества увеличивается с ростом температуры, а у газов, кроме того, незначительно уменьшается с ростом давления.

Энтропия как важная термодинамическая величина характеризует состояния и возможные изменения материальных систем. Каждому состоянию системы соответствует определенное значение энтропии. Следовательно, вероятность различных состояний вещества можно описать как некоторое его свойство, то есть количественно выразить значением энтропии. Энтропия выражается в джоулях на моль-

кельвин [Дж/(моль·К)]. Изменение энтропии  $\Delta S$  в процессах зависит только от начального и конечного состояний и не зависит от пути перехода. Таким образом,  $\Delta S = S_2 - S_1$ , где  $\Delta S$  — изменение энтропии системы при переходе из состояния 1 в состояние 2.

Энтропию, как и тепловые эффекты, принято относить к общепринятым условиям стандартного состояния. При этих условиях энтропию  $S^0$  называют стандартной. Стандартные значения энтропии приведены в прил. 4. Отметим, что известны абсолютные значения энтропии веществ, в то время как абсолютные значения внутренней энергии и энтальпии не известны.

Изменение энтропии системы  $\Delta S$  в результате протекания химической реакции равно сумме энтропий продуктов реакции за вычетом энтропий исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов (по аналогии с законом Гесса). Приведем пример расчета изменения энтропии в результате протекания химической реакции



При стандартных состояниях исходных реагентов и продуктов реакции изменение энтропии

$$\begin{aligned} \Delta S^0 &= S_{\text{CO}}^0 + 3S_{\text{H}_2}^0 - S_{\text{CH}_4}^0 - S_{\text{H}_2\text{O}}^0 = \\ &= 197,54 + 3 \cdot 130,58 - 186,19 - 187,7 = 214,39 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}). \end{aligned}$$

Энтропия системы в результате реакции возросла:  $\Delta S > 0$ .

### 3.1.3. Критерий самопроизвольного протекания реакций

**Энергия Гиббса.** Системы, в которых протекают химические реакции, являются закрытыми, то есть они обмениваются энергией с окружающей средой. Поэтому химические реакции сопровождаются изменением как энтропии, так и энтальпии. Энтальпийный и энтропийный факторы характеризуют две противоположные тенденции процессов:

- стремление к образованию прочных связей между частицами, к возникновению более сложных веществ, сопровождающееся понижением энергии системы;
- стремление к разъединению частиц, к беспорядку, связанное с возрастанием энтропии.

Первая тенденция характеризуется энтальпийным фактором процесса и количественно выражается через  $\Delta H$ . Вторая тенденция характеризуется энтропийным фактором и количественно выражается произведением абсолютной температуры на энтропию процесса  $T\Delta S$ . Взятые по отдельности энтальпийный и энтропийный факторы не могут быть критериями самопроизвольного течения химических реакций. Для изобарно-изотермических процессов их объединяет функция, называемая энергией Гиббса процесса ( $\Delta G$ ):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (79)$$

Уравнение можно записать в виде

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S. \quad (80)$$

Как видно, энтальпия химической реакции включает в себя две части. Первая часть  $\Delta G$  равна максимальной работе  $A$ , которую может совершить система при равновесном проведении процесса в изобарно-изотермических условиях. Следовательно, *энергия Гиббса* — это часть энергетического эффекта химической реакции, которую можно превратить в работу. Поскольку энергию Гиббса можно превратить в работу, то её также называют *свободной энергией*.

Вторая часть  $T\Delta S$  представляет собой часть энергетического эффекта, которую невозможно превратить в работу. Эта часть энергии рассеивается в окружающую среду в виде теплоты. Поэтому  $T\Delta S$  называют *связанной энергией*.

Энергия Гиббса служит критерием самопроизвольного протекания химической реакции. Химическая реакция принципиально возможна, если энергия Гиббса уменьшается, то есть  $\Delta G < 0$ . Данное условие является критерием возможности самопроизвольного течения реакции в прямом направлении. Химическая реакция не может протекать самопроизвольно, если энергия Гиббса возрастает, то есть  $\Delta G > 0$ . Последнее неравенство служит термодинамическим условием возможности самопроизвольного протекания обратной реакции. Наконец, если  $\Delta G = 0$ , то реакция может протекать как в прямом, так и в обратном направлениях, то есть реакция обратима. Таким образом,  $\Delta G$  является функцией состояния системы, позволяющей оценить направление химических реакций (рис. 30).

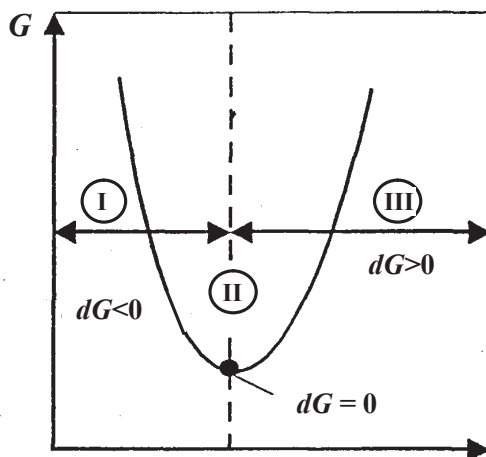


Рис. 30. Изменение энергии Гиббса для самопроизвольного (I), равновесного (II) и несамопроизвольного (III) процессов (стрелкой на оси абсцисс показан ход процесса)

Для удобства сопоставления различных реакций принято сравнивать значения энергии Гиббса при общепринятых условиях стандартного состояния. Стандартные значения энергии Гиббса  $\Delta G^0$  образования некоторых веществ приведены в прил. 4.

Возможности протекания многих реакций зависят от температуры, так как с изменением температуры изменяется знак энергии Гиббса этих реакций. Если в результате экзотермической реакции ( $\Delta H < 0$ ) уменьшается число молей газообразных веществ и соответственно энтропия системы ( $\Delta S < 0$ ), то при невысокой температуре  $|\Delta H| > |T\Delta S|$  реакция может самопроизвольно протекать в прямом направлении ( $\Delta G < 0$ ). При высоких температурах  $|\Delta H| < |T\Delta S|$  прямая реакция самопроизвольно протекать не может ( $\Delta G > 0$ ), а обратная реакция возможна. Примером такой реакции может быть  $\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$ .

Рассчитаем стандартное значение энтальпии приведенной реакции:

$$\Delta H^0 = \Delta H^0_{\text{CaCO}_3} - \Delta H^0_{\text{CaO}} - \Delta H^0_{\text{CO}_2} = -178,1 \text{ кДж/моль.}$$

Можно без расчета предсказать, что энтропия этой реакции имеет отрицательное значение, так как число молей газообразных веществ в результате реакции уменьшается. Расчет для стандартного состояния подтверждает это предположение:

$$\Delta S^0 = \Delta S^0_{\text{CaCO}_3} - \Delta S^0_{\text{CaO}} - \Delta S^0_{\text{CO}_2} = -160,6 \text{ Дж/(моль·К).}$$



Рассчитаем энергию Гиббса в стандартных условиях:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - 298\Delta S^0 = -178,1 - 298(-160,6 \cdot 10^{-3}) = -130,24 \text{ кДж/моль.}$$

Таким образом, для стандартного состояния ( $P_{\text{CO}_2} = 101,3 \text{ кПа}$  и  $298 \text{ К}$ ) данная реакция возможна. При высоких температурах  $|\Delta H| < |T\Delta S|$ . Энергия Гиббса реакции будет положительной и реакция в прямом направлении станет невозможной.

Для определения температуры, выше которой происходит смена знака энергии Гиббса реакции, можно воспользоваться условием

$$T_p = \Delta H / \Delta S, \quad (81)$$

где  $T_p$  — температура, при которой устанавливается равновесие, то есть равновероятная возможность протекания прямой и обратной реакций.

Если принять, что  $\Delta S$  мало изменяется с повышением температуры, то по уравнению (81) можно определить  $T_p$ , выше которой изменяется знак энергии Гиббса. Для приведённой выше реакции при стандартных состояниях веществ  $T_p = 178,1 \cdot 10^3 / 160,6 = 1109 \text{ К}$ .

Итак, критерием самопроизвольного течения реакции является энергия Гиббса, которая суммирует энтальпийный и энтропийный факторы. Энергия Гиббса реакции может быть обратимо превращена в работу. Условием самопроизвольного течения реакции является снижение энергии Гиббса системы:  $\Delta G < 0$ .

Покажем, что процесс растворения является самопроизвольным. Растворение следует рассматривать как совокупность физических и химических явлений, выделяя при этом три основные стадии:

а) разрушение химических и межмолекулярных связей в растворяющихся газах, жидкостях или твердых телах (в том числе и связей в кристаллах), требующее затраты энергии. Энтальпия системы при этом растет:  $\Delta H_1 > 0$ ;

б) химическое взаимодействие растворителя с растворяющимся веществом, вызванное образованием новых соединений — сольватов (или гидратов), сопровождающееся выделением энергии. Энтальпия системы при этом уменьшается:  $\Delta H_2 < 0$ ;

в) самопроизвольное перемешивание раствора или равномерное распределение сольватов (гидратов) в растворителе, связанное с диффузией и требующее затрат энергии. Энтальпия системы при этом растет:  $\Delta H_3 > 0$ .



Суммарный тепловой эффект процесса растворения ( $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$ ) может быть положительным (эндотермическое растворение) и отрицательным (экзотермическое растворение). Если в воде растворяются газы или жидкости, то энергия  $\Delta H_1$ , затрачиваемая на разрыв межмолекулярных связей, невелика и процесс растворения сопровождается выделением теплоты ( $\Delta H < 0$ ). Если растворяются кристаллические вещества, разрушение решетки требует значительной затраты энергии. Поэтому растворение твердых веществ в воде часто проходит с поглощением теплоты ( $\Delta H > 0$ ) и является эндотермическим процессом.

Теплота растворения, отнесенная к одному молю растворенного вещества, зависит от количества растворителя  $m$ . Ниже приведены примеры зависимости теплот растворения нитрата аммония и серной кислоты от количества растворителя:

$m$ , г $\text{H}_2\text{O}$ на 1 моль соли.....	100	1000	10000	$\infty$
$\Delta H^0$ , кДж/моль .....	18,16	24,31	25,75	25,77
$m$ , г $\text{H}_2\text{O}$ на 1 моль кислоты .....	100	1000	10000	$\infty$
$\Delta H^0$ , кДж/моль .....	-53,39	-73,41	-76,96	-96,19

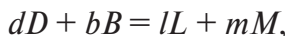
Растворение протекает самопроизвольно ( $\Delta G < 0$ ) вплоть до насыщения раствора. При этом тепловой эффект процесса растворения ( $\Delta H$ ) и изменение энтропии при растворении ( $\Delta S$ ) могут быть и положительными и отрицательными (процесс не может протекать самопроизвольно только тогда, когда  $\Delta H > 0$ , а  $\Delta S < 0$ ).

Растворение газов в воде идет с выделением теплоты ( $\Delta H < 0$ ) и с убылью энтропии ( $\Delta S < 0$ ). Самопроизвольному течению процесса растворения газов в воде способствуют низкие температуры. Чем выше температура, тем более вероятно, что величина  $T\Delta S$  достигнет значения  $\Delta H$ , а равенство  $\Delta H = T\Delta S$  отвечает равновесию процесса растворения ( $\Delta G = 0$ ), то есть насыщению раствора.

Растворение кристаллических веществ часто идет с поглощением теплоты ( $\Delta H < 0$ ) и обычно сопровождается ростом энтропии ( $\Delta S > 0$ ). Самопроизвольному течению процесса растворения кристаллических веществ в воде способствуют высокие температуры. При низких температурах возможно, что величина  $T\Delta S$  не достигнет значения  $\Delta H$  и энергия Гиббса процесса будет положительна ( $\Delta G > 0$ ).

Для большинства реакций в первом приближении можно считать порогом реакционной способности веществ значение  $\Delta G \approx 41$  кДж/моль. Иначе, если  $\Delta G < -41$  кДж/моль или  $\Delta G > +41$  кДж/моль, то в первом случае процесс принципиально осуществим, а во втором — нет, причем не только в стандартных, но и в любых условиях.

**Химическое равновесие.** Как было показано выше, при некоторой температуре энтальпийный и энтропийный факторы уравниваются, то есть  $\Delta H = T\Delta S$ . Энергия Гиббса становится равной нулю, что является термодинамическим условием химического равновесия. Химическое равновесие имеет динамический характер. Скорость реакции (число частиц, образующихся в единицу времени и в единице объема) в прямом направлении равна скорости реакции в обратном направлении. При равновесии химической реакции:



$$\Delta G^0 = -RT \ln ([L]^l \cdot [M]^m / [D]^d \cdot [B]^b), \quad (82)$$

где  $\Delta G^0$  — стандартная энергия Гиббса химической энергии (является критерием самопроизвольного протекания реакции при стандартных состояниях исходных веществ и продуктов реакции);  $[L]$ ,  $[M]$ ,  $[D]$ ,  $[B]$  — равновесные концентрации соответствующих веществ;  $l$ ,  $m$ ,  $d$ ,  $b$  — показатели степени, равные стехиометрическим коэффициентам.

Отношение  $[L]^l \cdot [M]^m / ([D]^d \cdot [B]^b)$  является константой химического равновесия  $K_C$ :

$$K_C = [L]^l \cdot [M]^m / ([D]^d \cdot [B]^b). \quad (83)$$

Уравнение (83) является вариантом математического выражения *закона действующих масс*. Закон может быть сформулирован в следующем виде: отношение произведения равновесных концентраций продуктов реакции в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, к произведению равновесных концентраций исходных веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, при  $T = \text{const}$ , является величиной постоянной.

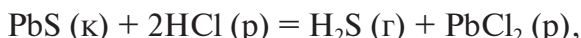
Подставляя константу равновесия в уравнение (82), получаем

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_C. \quad (84)$$

Таким образом, константа химического равновесия может быть рассчитана, если известно стандартное значение энергии Гиббса. Применяя закон действующих масс, можно определить равновесные концентрации реагирующих веществ. Наоборот, по известным равновесным концентрациям реагирующих веществ можно рассчитать константу равновесия и соответственно стандартную энергию Гиббса химической реакции.

Ниже приведены термодинамические расчеты, позволяющие определить направление реакций, протекающих в ряде систем, в том числе в процессах растворения, а также найти равновесные концентрации реагирующих веществ.

**Пример 1.** Установить, можно ли растворить сульфид свинца PbS в разбавленной соляной кислоте. Запишем реакцию:



$$\Delta G^0 = +30,9 \text{ кДж/моль}.$$

Значение энергии Гиббса реакции означает невозможность растворения в ней сульфида свинца, так как  $\Delta G^0$  реакции имеет положительное значение.

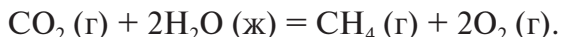
Но сульфид свинца растворяется (окисляется) в разбавленной азотной кислоте. Запишем реакцию:



$$\Delta G^0 = -1454,3 \text{ кДж/моль}.$$

Значение энергии Гиббса имеет отрицательную величину.

**Пример 2.** Определить, в каком направлении при стандартных условиях может протекать реакция. Запишем уравнение реакции:



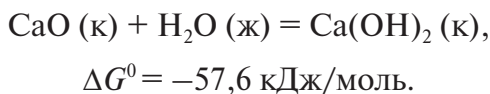
Стандартные энергии Гиббса образования для диоксида углерода, воды и газообразного метана равны:  $-394,3$ ;  $-237,2$ ;  $-50,81$  кДж/моль. Определим изменение энергии Гиббса реакции:

$$\Delta G^0 = \Delta G_{\text{CH}_4}^0 - \Delta G_{\text{CO}_2}^0 - \Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^0.$$

$$\Delta G^0 = -50,81 - (-394,3) - 2(-237,2) = 817,89 \text{ кДж/моль}.$$

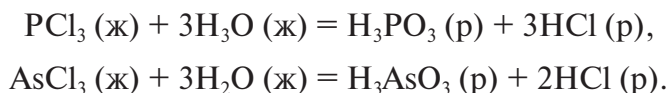
Таким образом, энергия Гиббса продуктов реакции больше энергии Гиббса исходных веществ на 817,89 кДж/моль. Следовательно, реакция может протекать только справа налево.

**Пример 3.** Выяснить, будет ли в прямом направлении протекать следующая реакция:



Энергия Гиббса реакции имеет отрицательное значение. Следовательно, реакция может протекать в прямом направлении.

**Пример 4.** Выяснить, будут ли подвергаться гидролизу  $\text{PCl}_3$  и  $\text{AsCl}_3$ . Запишем уравнения реакций:



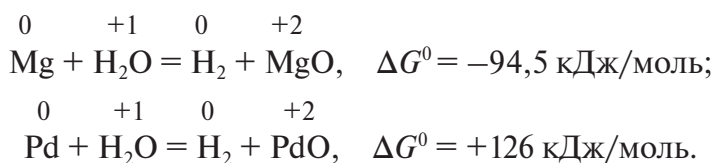
$\Delta G^0$  первой реакции равна минус 278,23 кДж/моль и второй — минус 53,13 кДж/моль. Величины энергии Гиббса для приведенных реакций означают, что  $\text{PCl}_3$  и  $\text{AsCl}_3$  подвергаются гидролизу и первая реакция более необратима, чем вторая.

**Пример 5.** Сравнить реакционную способность калия и меди по отношению к галогенам:

KF (к)	KCl (к)	KBr (к)	KI (к)
–537,7	–408,7	–377,3	–324,9
CuF (к)	CuCl (л)	CuBr (к)	CuI (к)
–209,2	–120,1	–99,5	–69,6

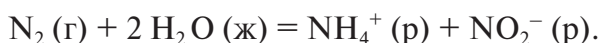
Под формулами приведены значения стандартных энергий Гиббса образования указанных веществ (в килоджоулях на моль). Из этих значений следует, что энергия взаимодействия калия с галогенами значительно больше, чем меди, то есть калий реагирует с галогенами более активно, чем медь.

**Пример 6.** Определить, в каком направлении при стандартных условиях будут протекать реакции:



Отсюда следует, что окисление магния входящими в состав воды атомами водорода в степени окисления +1 возможно и реакция будет протекать в прямом направлении. Напротив, во второй реакции окисление палладия атомами водорода в степени окисления +1 невозможно, но обратная реакция окисления элементарного водорода атомом палладия в степени окисления +2 возможна.

**Пример 7.** Установить, возможна ли фиксация азота (из воздуха) посредством реакции с водой:



Термодинамический анализ дает  $\Delta G^0 = +358$  кДж/моль, поэтому реакция неосуществима. Попытки подыскать для нее подходящий катализатор или сместить равновесие увеличением давления будут бессмысленны.

**Пример 8.** Вычислить равновесные концентрации веществ реакции  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} (\text{г}) = \text{CO}_2 + \text{H}_2$  при 1023 К, если  $K_C = 1$ , а исходные концентрации  $C_{\text{CO}_2} = 3$  моль/л,  $C_{\text{H}_2\text{O}} = 3$  моль/л.

Так как концентрации продуктов реакции не указаны, считаем, что они были равны нулю:  $C_{\text{CO}_2} = 0$ ,  $C_{\text{H}_2} = 0$ . Константа равновесия реакции  $K_C = [\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]/([\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}])$ . Принимаем, что концентрация  $\text{CO}_2$  в ходе реакции увеличилась на  $x$  молей, соответственно  $[\text{CO}_2] = 0 + x = x$ . По уравнению реакции на столько же увеличилась концентрация водорода  $[\text{H}_2] = 0 + x = x$  и уменьшилась концентрация  $\text{CO}$ , то есть  $[\text{CO}] = 3 - x$  и  $[\text{H}_2\text{O}] = 3 - x$ .

Подставим равновесные концентрации в уравнение закона действующих масс:

$$K_C = 1 = x \cdot x / [(3 - x)(3 - x)].$$

Получаем  $9 - 6x = 0$ , то есть  $x = 1,5$  моль/л. Соответственно  $[\text{CO}] = 1,5$  моль/л,  $[\text{H}_2\text{O}] = 3 - x = 1,5$  моль/л,  $[\text{CO}] = 3 - x = 1,5$  моль/л.

## 3.2. Кинетика реакций

### 3.2.1. Предмет химической кинетики

Химическая термодинамика указывает лишь на принципиальную возможность протекания конкретных реакций в заданных условиях и позволяет рассчитать равновесный состав реагирующих веществ. При термодинамическом подходе к любому процессу рассматривают начальные и конечные состояния системы. Однако знание термодинамических закономерностей еще не достаточно, чтобы предсказать реальную возможность осуществления химической реакции, определить скорость реакции и ее механизм, а также управлять процессом. Быстрота протекания реакции не связана со значением энергии Гиббса. В качестве примера приведем реакцию окисления водорода до воды и реакцию нейтрализации с образованием воды:



Термодинамическая вероятность осуществления первой реакции выше, чем второй. В то же время первая реакция в обычных условиях без катализатора практически не идет, а вторая реакция протекает мгновенно. Приведенный пример указывает на то, что все химические реакции можно условно разделить на быстрые и медленные.

Предметом химической кинетики является исследование закономерностей протекания химических процессов во времени (их скоростей в зависимости от концентрации, температуры и других факторов) и механизмов химических реакций (отдельных стадий и промежуточных веществ). Химическая кинетика позволяет рассчитать время достижения заданных степеней превращения исходных веществ в процессах и минимизировать это время путем оптимального варьирования факторов, влияющих на скорость реакции. Таким образом, для практического внедрения физико-химических методов очистки природных и сточных вод необходим комплексный подход, учитывающий основные законы как химической термодинамики, так и химической кинетики.

По фазовому принципу химические реакции подразделяют на гомогенные и гетерогенные. *Гомогенными* называются реакции, протекаю-

щие в одной фазе: смесь газов, жидкий раствор, твердая фаза. Под *гетерогенными* подразумеваются реакции, идущие на границе раздела двух фаз: твердое вещество-жидкость, твердое вещество-газ, жидкость-газ.

С позиций кинетической обратимости все реакции можно разделить на двусторонние (кинетически обратимые), протекающие одновременно как в прямом, так и в обратном направлениях, и односторонние (кинетически необратимые), которые идут в одном направлении до практически полного исчерпания хотя бы одного из реагентов. В практике очистки природных и сточных вод наибольший интерес представляют односторонние реакции, поскольку основная цель применяемых реагентных методов обработки воды заключается в выделении из водных систем примесей до их практически полного исчезновения. Реагентные методы очистки включают в себя нейтрализацию, осаждение, окисление и восстановление. Например, кинетически необратимой реакцией является реакция нейтрализации кислоты известняком:



В этой связи ниже будет рассмотрена в основном кинетика односторонних химических реакций. Для изображения реакций, скорость которых в обратном направлении ничтожно мала, используется одна стрелка ( $\rightarrow$ ).

Согласно теории активных соударений (ТАС), для того чтобы произошло химическое взаимодействие, частицы реагирующих веществ должны столкнуться. Число столкновений ионов или молекул реагирующих веществ является очень большой величиной и в общем случае трудно поддается расчету или экспериментальному определению, поэтому при выводе уравнений, связывающих кинетические параметры, применяют концентрацию реагирующих веществ. Последнюю величину считают прямо пропорциональной числу столкновений ионов и молекул.

Кинетику химических реакций делят на формальную и неформальную. В *формальной кинетике* рассмотрение процессов проводят в общем виде, не привязываясь к конкретной реакции. В *неформальной кинетике* процессы рассматривают с учетом конкретной реакции. В изложенном ниже материале для описания кинетических закономерностей использованы оба указанных подхода.

### 3.2.2. Скорость химических реакций

Скорость химической реакции характеризует интенсивность протекания процесса. Она обозначается символом « $r$ » (от англ. *rate* — скорость) и равна изменению количества вещества в единицу времени в единице реакционного пространства. В зависимости от типа химической реакции (гомогенная или гетерогенная) меняется характер реакционного пространства. Для гомогенных процессов реакционное пространство является трехмерным и представляет собой объем реактора. Для гетерогенных процессов оно двумерно и представляет собой площадь поверхности границы раздела фаз. Так как отношение количества вещества к единице объема называется концентрацией ( $c$ ), скорость гомогенной реакции равна изменению концентраций исходных веществ или продуктов реакции во времени.

Различают среднюю и мгновенную скорости реакций. При выводе кинетических закономерностей более удобно пользоваться мгновенной скоростью. Мгновенная скорость реакции в отличие от средней характеризует скорость реакции в данный момент времени  $\tau$ :

$$r = \pm dc/d\tau. \quad (85)$$

Скорость реакции принимается всегда положительной, поэтому в уравнении (85) производная по исходному веществу берется со знаком минус, а производная по продукту реакции — со знаком плюс. Скорость реакции в СИ имеет единицу измерения моль на кубический метр-секунду (моль  $\cdot$  м<sup>-3</sup>  $\cdot$  с<sup>-1</sup>). Применяют и другие единицы измерения, например моль на литр-секунду (моль  $\cdot$  л<sup>-1</sup>  $\cdot$  с<sup>-1</sup>). Размерность скорости для всех гомогенных реакций одинакова.

Данные о скоростях химических реакций являются отправным пунктом химической кинетики. Однако скорости реакций не так просто определить. Существуют несколько приемов, которые делают возможным такие определения. Почти все они основаны на наблюдениях за изменением какого-либо реагирующего вещества или продукта в процессе протекания реакции. В качестве примера рассмотрим изменение во времени концентрации исходных веществ и продуктов реакции этилацетата с гидроксид-ионом в водном растворе при 298 К (рис. 31). Реакция протекает по уравнению





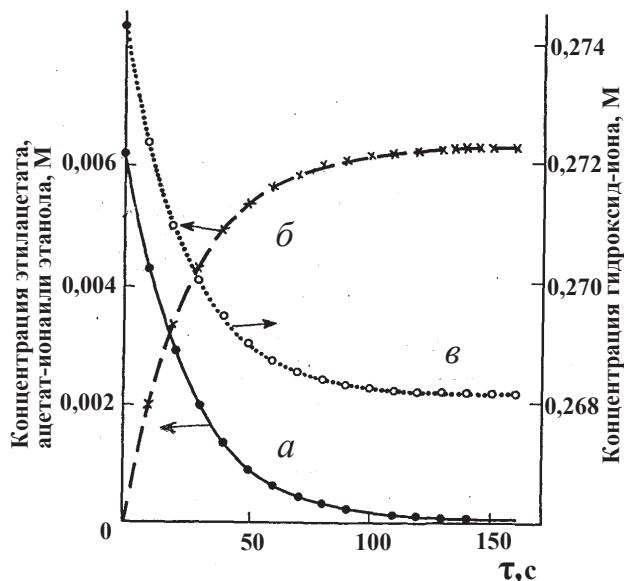


Рис. 31. Изменение концентраций исходных веществ и продуктов во времени в реакции этилацетата с гидроксид-ионом:

*a* — этилацетат (левая ось ординат); *б* — ацетат-ион или этанол (левая ось ординат);  
*в* — гидроксид-ион (правая ось ординат)

В начале реакции смесь состоит из этилацетата и гидроксид-иона, но не содержит ни ацетат-иона, ни этанола. Кривая *a* показывает, как уменьшается концентрация этилацетата по мере протекания реакции, а кривая *б* — как возрастают концентрации ацетат-иона и этанола. Последние две концентрации все время остаются равными, так как в реакции (86) на одну молекулу этанола образуется один ацетат-ион. Кривая *в* показывает, как изменяется концентрация гидроксид-иона. Она построена в том же масштабе, что и кривые *a* и *б*, но их оси ординат отличаются, поскольку начальная концентрация гидроксид-иона была принята выше концентрации этилацетата.

На рис. 31 отражена следующая информация:

1) концентрация этилацетата в ходе реакции стремится к нулю. Про такие реакции говорят, что они доходят до конца. В действительности же наступает равновесие, но оно смещено так далеко вправо, что после завершения реакции этилацетат в реакционной смеси обнаружить практически невозможно. Следовательно, реакция (86) является кинетически необратимой. Для изображения этой реакции между исходными веществами и продуктами можно поставить знак ( $\rightarrow$ );

2) уменьшение концентрации гидроксид-иона с момента начала реакции до ее завершения равно уменьшению концентрации этилацетата, и оба эти изменения концентрации равны повышению концентраций ацетат-иона и этанола;

3) в начале реакции этилацетат и гидроксид-ион исчезают чрезвычайно быстро. Соответственно происходит очень быстрое образование ацетат-иона и этанола. Поэтому данную реакцию можно отнести к числу быстрых;

4) по мере приближения процесса к завершению изменения концентрации исходных веществ и продуктов реакции стремятся к постоянным значениям.

Изучая гомогенные химические процессы во времени в статических условиях, можно определить скорость реакции. Как уже было отмечено выше, скорость химической реакции представляет собой производную концентрации реагирующего вещества или продукта реакции во времени. Поэтому вычисления скорости проводят методом графического дифференцирования. Для этого строят зависимости концентраций исходных веществ или продуктов реакций от времени  $\tau$ . В качестве примера на рис. 32 приведены кинетические кривые для исходных веществ.

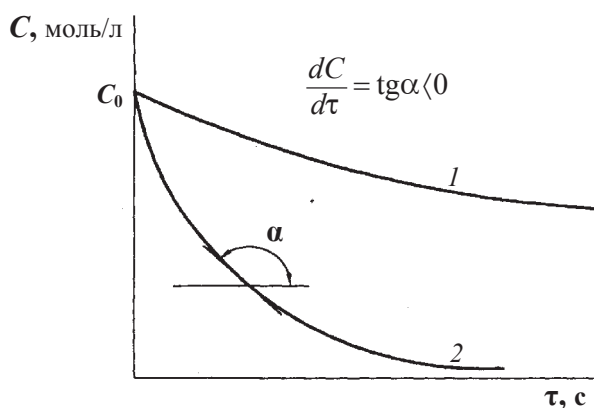


Рис. 32. Кинетические кривые для исходных веществ:

1 — медленная реакция; 2 — быстрая реакция

Производные концентраций во времени, входящие в выражения для мгновенной скорости реакции (85), находят как тангенсы углов наклона касательных к кинетическим кривым в соответствующих точках.

**Элементарные и скорость определяющие стадии.** Реакция может протекать в одну стадию, которая называется элементарной стадией или элементарной реакцией. Каждую элементарную стадию можно описать одним химическим уравнением.

Скорость элементарной стадии  $B \rightarrow C$  выражается так:

$$r = -dc_B/d\tau = dc_C/d\tau. \quad (87)$$

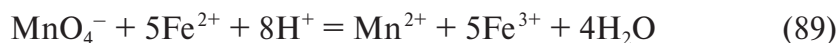
Скорость элементарной реакции  $A + B \rightarrow C$ :

$$r = -dc_A/d\tau = -dc_B/d\tau = dc_C/d\tau. \quad (88)$$

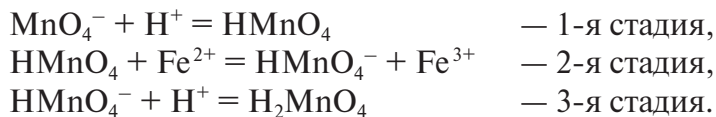
Молекулярность элементарной стадии равна числу участвующих в ней частиц. Элементарную стадию, в которой реагирующим веществом является один ион или одна молекула, называют мономолекулярной. Элементарная стадия, в которой участвуют два иона или две молекулы, называется бимолекулярной. Элементарные реакции (87) и (88) являются моно- и бимолекулярной соответственно.

Обычно элементарные стадии бимолекулярны, поскольку наиболее часто происходит столкновение между двумя частицами. Тримолекулярные реакции распространены гораздо меньше, так как случайное столкновение трех частиц сравнительно редко. Столкновение четырех и более частиц настолько маловероятно, что тетрамолекулярные и более высокомолекулярные элементарные стадии не известны. Для элементарных стадий низкомолекулярных реакций стехиометрическое уравнение определяет механизм процесса. Более сложной задачей является определение механизма для высокомолекулярных реакций.

В качестве примера рассмотрим высокомолекулярную реакцию, протекающую между железом (II) и перманганат-ионом в присутствии  $H^+$ -ионов:



Реакция (89) не может протекать в одну стадию. На самом деле она должна включать достаточно большое число элементарных стадий, поскольку для ее осуществления должно произойти столкновение четырнадцати частиц. Последовательность только нескольких бимолекулярных элементарных стадий для протекания реакции (89) может быть представлена следующим образом:



Эти три стадии, в ходе которых расходуется два иона водорода и один ион железа, а марганец (VII) восстанавливается только до марганца (VI), наглядно показывают, как можно представить очень сложную реакцию последовательностью элементарных стадий с низкой степенью молекулярности.

В любой последовательности одни стадии протекают быстрее других, причем различия в скоростях могут быть очень большими. Реакции с переносом протона, например  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- = 2\text{H}_2\text{O}$ , протекают чрезвычайно быстро. Реакции с переносом электрона тоже могут быть быстрыми, если в них, кроме переноса электронов, больше ничего не происходит. Однако реакции с переносом электрона сопровождаются, как правило, перестройкой связей с молекулами воды, что может привести к замедлению протекания реакции во времени.

В сложных реакциях одна элементарная стадия протекает гораздо медленнее, чем все остальные. Такая элементарная стадия называется скоростьюопределяющей (лимитирующей). Вполне допустимо, что в реакции (89) скоростьюопределяющей стадией является вторая стадия, поскольку первая и третья стадии связаны с переносом протона. Вторая стадия идет с переносом электрона, но ее реализация может быть растянута во времени из-за процессов перестройки связей с молекулами воды. Следует отметить, что реакция (89) не ограничивается только тремя стадиями, поскольку в результате их осуществления марганец из степени окисления семь переходит в степень окисления шесть. Поэтому вполне возможно, что скоростьюопределяющей стадией будет одна из последующих элементарных стадий, в результате которых продуктом реакции будет марганец в степени окисления два. Таким образом, большинство химических реакций являются не элементарными, а сложными (многостадийными), поскольку они протекают во времени через несколько отличающихся друг от друга элементарных стадий.

**Кинетические уравнения и порядки реакций.** Кинетическое уравнение реакции связывает ее скорость с концентрациями всех веществ, влияющих на скорость, в любой момент времени. Для реакции взаимодействия этилацетата и гидроксид-иона, протекающей по уравнению (86), кинетическое уравнение имеет вид

$$r = -dc_1/d\tau = -dc_2/d\tau = kc_1c_2, \quad (90)$$

где  $c_1$  и  $c_2$  — концентрации этилацетата и гидроксид-иона;  $k$  — коэффициент пропорциональности, который называется константой скорости.

Различают общий порядок реакции по уравнению и частный порядок реакции по реагентам. Общий порядок реакции (86) равен сумме порядков реакций по реагентам. Частный порядок реакции по реагенту равен показателю степени при концентрации этого реагента. Ни тот ни другой порядок в общем случае нельзя определить по суммарному уравнению реакции. Оба они должны быть получены экспериментально. Только в отдельных случаях, в частности для реакций, протекающих в одну стадию, общий порядок реакции равен сумме показателей степеней при концентрациях, стоящих в правой части кинетического уравнения, и совпадает со стехиометрическими коэффициентами реагирующих веществ.

Например, элементарная бимолекулярная реакция между этилацетатом и гидроксид-ионом уравнения (86) является реакцией второго порядка (общий порядок). Сумма показателей степеней при  $c_1$  и  $c_2$  равна двум. Одностадийная бимолекулярная реакция (86) по гидроксид-иону является реакцией первого порядка (частный порядок): показатель степени, в которую возведена концентрация  $c_2$ , равен единице. Итак, для элементарной реакции молекулярность совпадает с общим кинетическим порядком, а стехиометрические коэффициенты — с частными кинетическими порядками.

Наиболее часто встречаются реакции первого и второго порядков, реже — реакции нулевого и третьего порядков. Некоторые реакции имеют дробный порядок, например 0,5 или 1,5. Реакции более высокого порядка, чем третий, не известны.

В сложных реакциях вид кинетического уравнения и его порядок определяются лимитирующей стадией. Ранее было показано, что для реакции (89) такой стадией предположительно является процесс  $\text{HMnO}_4 + \text{Fe}^{2+} = \text{HMnO}_4^- + + \text{Fe}^{3+}$ . Тогда кинетическое уравнение для реакции (89) имеет вид  $r = kc_1c_2$ , где  $c_1$  и  $c_2$  — концентрации молекул  $\text{HMnO}_4$  и ионов  $\text{Fe}^{2+}$ . Общий порядок реакции будет равен двум. Частный порядок по железу (II) составляет единицу.

**Определение порядка реакций.** Все способы вычисления порядка реакции можно разделить на две большие группы: дифференциальные

и интегральные. Рассмотрим дифференциальные кинетические уравнения с целочисленными частными кинетическими порядками по веществу А. Будем считать, что реакции представляют собой наиболее простой вариант: являются гомогенными, односторонними и изучаются в закрытой системе в статических условиях при  $V = \text{const}$  и  $T = \text{const}$ .

$$r = -dc_A/d\tau = k(c_B \dots) \quad \text{— нулевой порядок по А,}$$

$$r = -dc_A/d\tau = kc_A(c_B \dots) \quad \text{— первый порядок по А,}$$

$$r = -dc_A/d\tau = kc_A^2(c_B \dots) \quad \text{— второй порядок по А,}$$

$$r = -dc_A/d\tau = kc_A^3(c_B \dots) \quad \text{— третий порядок по А.}$$

Поясним, что в кинетические уравнения не обязательно должна входить одна концентрация, но удобно временно сосредоточить внимание на какой-то одной концентрации. Поэтому все концентрации, кроме вещества А, за которым следят во время эксперимента, объединяют в величину ( $c_B \dots$ ).

На рис. 33 показано, как изменяется концентрация вещества А во времени в соответствии с каждым из этих четырех кинетических уравнений. График *a* зависимости  $c_A$  от времени для реакции нулевого порядка по А представляет собой прямую. Это объясняется тем, что ее тангенс угла наклона, равный  $dc_A/d\tau$ , не изменяется в ходе реакции при уменьшении концентрации А. Поэтому концентрация А в этом случае уменьшается с постоянной скоростью, пока не станет равной нулю. Остальные кривые нелинейны. Они загнуты вверх, так как при уменьшении концентрации А и приближении реакции к завершению их тангенс угла наклона стремится к нулю. Хотя крутизна наклона кривых *b*, *в* и *г* по прошествии определенного времени с момента начала реакции различна, однако не так просто отождествить, какая из них соответствует реакции первого, второго и третьего порядков. Таким образом, по наклону кривой зависимости концентрации от времени легко определить только реакцию нулевого порядка.

Более распространенным дифференциальным способом является способ логарифмирования Вант-Гоффа. Способ осуществляется на практике графическим или аналитическим путем. Рассмотрим аналитический вариант применения данного способа. В основе метода лежит применение уравнений:

$$\ln r_1 = \ln k' + n_1 \ln c_1, \quad (91)$$

$$\ln r_2 = \ln k' + n_2 \ln c_2, \quad (92)$$

где  $r_1$  и  $r_2$  — скорости реакций для двух любых значений концентрации компонента А;  $k'$  — константа скорости, включающая постоянные величины (стехиометрический коэффициент и концентрации других компонентов);  $c_1$  и  $c_2$  — разные концентрации компонента А;  $n_1$  и  $n_2$  — частные кинетические порядки для двух значений концентраций компонента А.

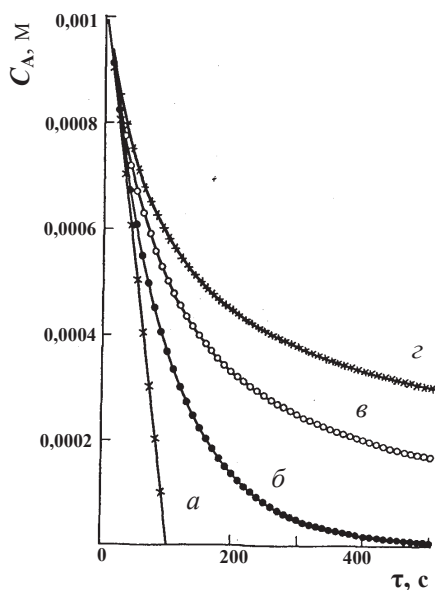


Рис. 33. Изменение  $c_A$  во времени для реакций разных порядков по А:  
а — нулевой порядок; б — первый порядок; в — второй порядок; г — третий порядок

Вычитая из уравнения (91) уравнение (92), после простых преобразований получим выражение для расчета частного кинетического порядка  $n$  по веществу А:

$$n = (\ln r_2/r_1)/(\ln c_2/c_1). \quad (93)$$

Рассмотрим интегральные выражения кинетических уравнений реакций с целочисленными частными кинетическими порядками по веществу А. Реакции являются гомогенными и односторонними. Реакции справедливы для закрытых систем в статических изохорно-изотермических условиях ( $V = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$ ). Уравнения получены путем интегрирования дифференциальных кинетических уравнений. При интегрировании было принято, что  $k$  и  $(c_{B...})$  являются констан-

тами. Поэтому вместо произведения  $k(c_B \dots)$  воспользуемся символом константы скорости реакции  $k'$ . Не вдаваясь в подробности процесса интегрирования, получаем следующие уравнения:

$$c_A = c_A^0 - k'\tau \text{ — нулевой порядок по } A, \quad (94)$$

$$\ln c_A = \ln c_A^0 - k'\tau \text{ — первый порядок по } A, \quad (95)$$

$$1/c_A = 1/c_A^0 + k'\tau \text{ — второй порядок по } A, \quad (96)$$

где  $c_A$  — концентрация вещества  $A$  в момент времени  $\tau$ ;  $c_A^0$  — концентрация вещества  $A$  при  $\tau = 0$ .

По экспериментальным данным строятся графики зависимости  $c_A$  от  $\tau$ ,  $\ln c_A$  от  $\tau$ ,  $1/c_A$  от  $\tau$ . Если экспериментальная кривая в каких-то координатах окажется прямой линией, то реакция по веществу  $A$  имеет порядок, соответствующий одному из приведенных выше уравнений. При нахождении кинетического уравнения реакции, которая ранее не была изучена, лучше всего начинать с построения графика зависимости  $\ln c_A$  от  $\tau$  (рис. 34). Это следует делать по двум причинам.

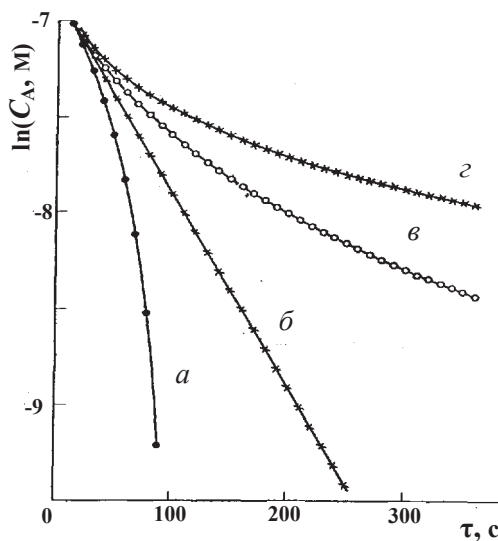


Рис. 34. Кривая зависимости  $\ln c_A$  от времени для реакций разных порядков по  $A$ :  
 $a$  — нулевой порядок,  $b$  — первый порядок,  $v$  — второй порядок,  $z$  — третий порядок

Во-первых, построенный график скорее всего будет прямой линией, потому что реакции первого порядка более вероятны, чем любые



другие (кривая б). Во-вторых, построенный график подскажет, как поступать дальше, если экспериментальные точки не укладываются на прямую линию. Из рис. 34 видно, что кривая *a* вогнута вниз для реакции нулевого порядка по А, кривые *в* и *г* выгнуты вверх для реакции второго или любого более высокого порядка.

Для определения только порядка реакции без привлечения кинетических уравнений можно воспользоваться более простым способом через период полупревращения  $\tau_{1/2}$ . Для реакций первого и второго порядков период полупревращения определяют по следующим уравнениям:

$$\tau_{1/2} = 0,693/k \square \text{ — первый порядок,} \quad (97)$$

$$\tau_{1/2} = 1/(k \square \square c_A^0) \text{ — второй порядок.} \quad (98)$$

За один период полупревращения расходуется половина реагирующего вещества. В реакции нулевого порядка для уменьшения начальной концентрации  $c_A^0$  в 10 раз требуется время, равное  $1,8\tau_{1/2}$ , в реакции первого порядка —  $3,32\tau_{1/2}$ , в реакции третьего порядка —  $9\tau_{1/2}$ .

Методика определения вида кинетического уравнения и расчета порядка реакции заключается в следующем (методика избыточных концентраций):

- 1) выбирают исходное вещество или продукт реакции, за концентрацией которого легко наблюдать;
- 2) берут в недостатке концентрацию выбранного исходного вещества;
- 3) берут в избытке концентрации других реагентов, то есть частные порядки по ним принимают равными нулю;
- 4) исследуют изменение концентрации недостаточного реагента во времени, то есть строят его кинетическую кривую;
- 5) определяют частный кинетический порядок по веществу, взятому в недостатке, по одному из описанных выше способов;
- 6) берут в недостатке другой реагент и по нему определяют частный кинетический порядок;
- 7) такой эксперимент проводят с каждым веществом, участвующим в реакции;
- 8) общий кинетический порядок будет равен сумме порядков по отдельным веществам.

**Влияние температуры на скорость реакции.** Температура оказывает на скорость реакции более сильное воздействие, чем концентрация реагирующих веществ. Она влияет на скорость реакции через константу скорости:  $k = k(T)$ . Исторически известны два вида зависимости константы скорости от температуры: эмпирическое правило Вант-Гоффа и более строгое уравнение Аррениуса. Рассмотрим правило Вант-Гоффа. В области умеренных температур для гомогенных и многих гетерогенных реакций при постоянных концентрациях реагирующих веществ увеличение температуры на 10 °С (или 10 К) приводит к возрастанию скорости реакции в 2...4 раза:

$$r_2 = r_1 \gamma^{(T_2 - T_1)/10}, \quad (99)$$

где  $r_2$  и  $r_1$  — скорости реакций при температурах  $T_2$  и  $T_1$ ;  $\gamma$  — температурный коэффициент, равный 2...4.

Из уравнения (99) следует, что скорость реакции возрастает тем сильнее, чем больше для нее температурный коэффициент и нагрев системы. Так, при  $\gamma = 2$  увеличение температуры на 100 К ведет к росту скорости реакции в  $2^{10} = 1024$  раза; при  $\gamma = 3$  — к росту в  $3^{10} = 59049$  раз. Значение  $\gamma$  для эндотермической реакции выше, чем для экзотермической. Уравнение (99) следует использовать лишь для ориентировочных расчетов.

Более строго зависимость константы скорости от температуры выражается уравнением Аррениуса:

$$\ln k = -A/T + B, \quad (100)$$

где  $A$  и  $B$  — эмпирические константы для данной реакции, которые находят графическим способом. Для этого по экспериментальным данным строят график в «аррениусовых» координатах  $\ln k$  —  $1/T$ . Константа  $A$  вычисляется как тангенс наклона прямой к оси абсцисс. Постоянная  $B$  равна отрезку, отсекаемому прямой на оси ординат при  $1/T = 0$  (рис. 35).

При исследовании причины зависимости скорости реакции от температуры вводят понятие энергии активации  $E_A$ . По сравнению со средним уровнем энергия активации есть минимальная избыточная энергия, которой должны обладать молекулы для протекания реакции. По Аррениусу, в реакцию вступают только активные ионы или молекулы.

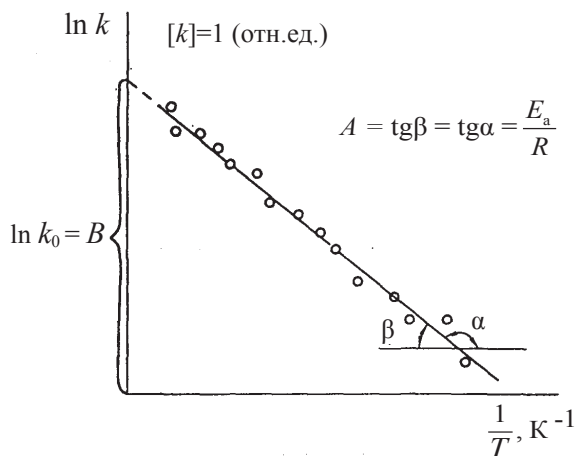
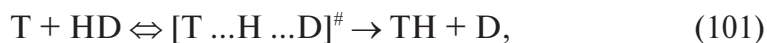


Рис. 35. Зависимость константы скорости реакции от температуры

Последние по своему строению и свойствам ничем не отличаются от обычных ионов или молекул, но они имеют некоторый избыток энергии по сравнению со средним уровнем. Эта избыточная энергия и есть энергия активации  $E_A$ . Доля таких молекул увеличивается с ростом температуры. Появление активных ионов и молекул объясняет теория активных соударений (ТАС). В ходе реакции система проходит через переходное состояние, через образование так называемого активированного комплекса. В активированном комплексе старые связи в системе еще не разорваны, но уже ослаблены; новые связи наметились, но еще не образовались. Время существования активированного комплекса невелико (порядка  $10^{-13}$  с). При распаде комплекса образуются либо продукты реакции, либо исходные вещества. Для образования переходного комплекса нужна энергия активации. Система в переходном состоянии имеет более высокую энергию, чем в исходном и конечном состояниях. Энергия активации с позиций ТАС необходима для перехода вещества в состояние активированного комплекса. Приведем следующий пример с участием активированного комплекса:



где H, D и T — изотопы водорода (протий, дейтерий и тритий);  $^\#$  — знак активированного комплекса;  $L_1$  и  $L_2$  — расстояние между атомами T и H, H и D соответственно.

В ходе реакции расстояние  $L_1$  между атомами Т и Н уменьшается, а расстояние  $L_2$  между атомами Н и D увеличивается. Поэтому при распаде активированного комплекса образуются продукты реакции, а не исходные вещества. Для реакции (101) экспериментальная величина  $E_A = 25...30$  кДж/моль, а расчетная величина  $E_A = 55$  кДж/моль.

Энергия активации связана с константой  $A$  уравнения (100) простым соотношением:

$$E_A = AR, \quad (102)$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/(моль · К).

Подставив в уравнение (100) величину  $A$  из уравнения (101), получим

$$\ln k = - E_A/RT + B. \quad (103)$$

Обозначив  $B = \ln k_0$ , из уравнения (103) получим уравнение Аррениуса в интегральном виде:

$$\ln k = \ln k_0 - E_A/RT, \quad (104)$$

$$k = k_0 \cdot e^{-E_A/RT}, \quad (105)$$

где  $k_0$  — предэкспоненциальный множитель константы скорости реакции.

Энергию активации можно рассчитать по экспериментальным данным графическим или аналитическим способами. Графический способ заключается в нахождении величины  $A = \operatorname{tg} \alpha$  по графику зависимости  $\ln k - 1/T$  (см. рис. 35) с последующим расчетом  $E_A$  по уравнению (102). Аналитический способ предполагает применение уравнения (104) для двух различных температур ( $T_2 > T_1$ ):

$$\ln k_1 = \ln k_0 - E_A/RT_1,$$

$$\ln k_2 = \ln k_0 - E_A/RT_2.$$

В результате вычитания второго уравнения из первого получим

$$\ln k_2/k_1 = E_A (T_2 - T_1)/RT_1 T_2. \quad (106)$$

По уравнению (101) можно рассчитать энергию активации данной реакции, используя два экспериментальных значения константы ско-

рости при двух различных температурах. В заключение следует отметить, что энергия активации для различных химических реакций лежит в пределах 40...400 кДж/моль.

### 3.2.3. Применение кинетических уравнений

Когда вид кинетического уравнения установлен, его можно использовать в двух направлениях. Одно из них — определение скорости реакции при любых заданных условиях или определение интервала времени, необходимого для протекания реакции до любой заданной степени превращения реагирующих веществ. Второе направление применения кинетических уравнений — это получение некоторого представления об элементарных стадиях, то есть о механизме химических реакций.

Расчеты, основанные на применении кинетических уравнений, не вызывают затруднений, за исключением установления размерностей констант скоростей. Размерность константы скорости определяется порядком реакции. Ее можно вывести, решив кинетическое уравнение относительно  $k$  с учетом размерности других величин. Поскольку концентрации принято выражать в молях на литр, а время в секундах, то константы скорости ( $k$  или  $k'$ ) кинетических уравнений разных порядков имеют следующую размерность:

нулевой порядок:

$$k = -dc_A/d\tau = \text{моль}/(\text{л} \cdot \text{с}),$$

первый порядок:

$$k = -(dc_A/d\tau)/c_A = [\text{моль}/(\text{л} \cdot \text{с})]/(\text{моль}/\text{л}) = \text{с}^{-1},$$

второй порядок:

$$k = -(dc_A/d\tau)/c_A^2 = [\text{моль}/(\text{л} \cdot \text{с})]/(\text{моль}/\text{л})^2 = \text{л}/(\text{моль} \cdot \text{с}),$$

третий порядок:

$$k = -(dc_A/d\tau)/c_A^3 = [\text{моль}/(\text{л} \cdot \text{с})]/(\text{моль}/\text{л})^3 = \text{л}^2/(\text{моль}^2 \cdot \text{с}).$$

Константы скоростей реакций разных порядков различаются размерностями, следовательно, их сравнение между собой не имеет физического смысла. В этом случае необходимо сравнивать величины скоростей реакций.

Механизм реакции — это ряд элементарных стадий, каждая из которых согласуется с химическими и структурными принципами, под-

тверждающими суммарное уравнение реакции и ее кинетическое уравнение. Кинетическое уравнение дает определенную информацию об элементарных стадиях процесса и промежуточных веществах, образующихся в ходе реакции. В ряде случаев данные вещества могут быть выделены и идентифицированы. Однако в общем случае установление механизма реакции является трудной задачей, решение которой во многом зависит от квалификации и интуиции исследователя. Механизм процесса можно сравнить с подробной картой пути протекания реакции от исходного состояния вещества в конечный продукт. Ниже приведены примеры расчетов, касающихся кинетики химических реакций для конкретных процессов (например водоочистки) и формальной кинетики.

**Пример 1.** Определите единицу измерения константы скорости реакции, для которой  $r = kc_A^2c_B$ . Рассчитайте общий порядок реакции.

Для нахождения единицы измерения константы скорости реакции решим уравнение относительно  $k$  и в полученное выражение подставим единицы измерения, входящих в него величин:  $k = r/c_A^2c_B = [\text{моль}/(\text{л} \cdot \text{с})]/[(\text{моль}/\text{л})^2 \cdot (\text{моль}/\text{л})] = \text{л}^2/(\text{моль}^2 \cdot \text{с})$ . При условии, что реакция является элементарной и кинетически необратимой, общий порядок реакции ( $n$ ) равен сумме степеней при концентрациях  $c_A(n_1)$  и  $c_B(n_2)$ :  $n = n_1 + n_2 = 2 + 1 = 3$ .

**Пример 2.** Скорость реакции  $A + 3B = AB_3$  определяется уравнением  $r = kc_Ac_B$ . Определите общий порядок реакции. Укажите, как протекает реакция, в одну или несколько стадий?

Обозначим общий порядок реакции через  $n$ . Он равен сумме показателей степеней при концентрациях  $c_A(n_1)$  и  $c_B(n_2)$ :  $n = n_1 + n_2 = 1 + 1 = 2$ . Количество участвующих в реакции частиц равно 4. Столкновение четырех частиц маловероятно, поэтому реакция протекает в несколько стадий.

**Пример 3.** При  $100^\circ\text{C}$  реакция завершается за 40 с. Определите время завершения той же реакции при  $20^\circ\text{C}$ , если температурный коэффициент скорости  $\gamma$  для нее равен 2,5.

Для решения задачи воспользуемся эмпирическим уравнением Вант-Гоффа (99). Заметим, что размерность температур может быть подставлена в уравнение как в градусах кельвина, так и в градусах цельсия, поскольку цена деления в этих шкалах одинакова. С учетом постоянства концентраций реагирующих веществ уравнение (99) примет вид

$$r_2(T_2)/r_1(T_1) = k(T_2)/k(T_1) = \tau(T_1)/\tau(T_2) = \gamma^{(T_2-T_1)/10};$$

$$\tau(20^\circ\text{C})/\tau(100^\circ\text{C}) = 2,5^{(100-20)/10};$$

$$\tau(20^\circ\text{C}) = 40 \cdot 2,5^8 = 61035 \text{ с} = 16 \text{ ч } 57 \text{ мин } 14 \text{ с}.$$

**Пример 4.** Константа скорости некоторой реакции, измеренная в условных единицах, при  $20^\circ\text{C}$  равна 0,02, а при  $40^\circ\text{C}$  — 0,4. Рассчитайте энергию активации и константу скорости реакции при  $30^\circ\text{C}$ .

Энергию активации  $E_A$  и константу скорости  $k_3$  при  $30^\circ\text{C}$  рассчитываем по уравнению (106), принимая  $k_1 = 0,02$ ,  $k_2 = 0,4$ ,  $T_1 = 20 + 273 = 293 \text{ К}$ ,  $T_2 = 40 + 273 = 313 \text{ К}$ ,  $T_3 = 30 + 273 = 303 \text{ К}$ :

$$E_A = \ln(k_2/k_1)RT_1T_2/(T_2 - T_1) = \ln(0,4/0,02)8,31 \cdot 293 \cdot 313/(313-293) =$$

$$= 114153 \text{ Дж/моль} = 114,2 \text{ кДж/моль},$$

$$k_3 = k_1 \exp[E_A(T_3 - T_1)/RT_1T_3] =$$

$$= 0,02 \exp(114153 \cdot 10/8,31 \cdot 293 \cdot 303) = 0,094.$$

**Пример 5.** В гомогенной сложной реакции, описываемой уравнением  $A + 2B \rightarrow C$ , с увеличением концентрации реагента А в два раза скорость реакции возросла в два раза, а с увеличением концентрации реагента В в три раза скорость процесса стала больше в пять раз. Определите частные кинетические порядки по реагентам А и В и общий порядок процесса. Напишите кинетическое уравнение реакции.

Для нахождения частных кинетических порядков реакции по веществам А ( $n_1$ ) и В ( $n_2$ ) используем дифференциальный аналитический способ Вант-Гоффа (уравнение 93):

$$n_1 = \ln(r_2/r_1)/\ln(c_2/c_1) = \ln 2/\ln 2 = 1,$$

$$n_2 = \ln(r_2/r_1)/\ln(c_2/c_1) = \ln 5/\ln 3 = 1,46.$$

Общий кинетический порядок реакции равен сумме частных порядков  $n = n_1 + n_2 = 1 + 1,46 = 2,46$ . Кинетическое уравнение имеет следующий вид  $r = kc_Ac_B^{1,46}$ .

**Пример 6.** В водоем со сточными водами попал гербицид. Гербицид — это химическое вещество, применяемое для борьбы с сорняками: атразин, бетанол, нитрофен, симазин и др. Его начальная концентрация ( $c^0$ ) в водоеме составила  $10^{-4}$  моль/л. Определим период

полупревращения гербицида при взаимодействии его с компонентами среды и изменение его концентрации в водоеме через 100 ч, если реакция имеет первый порядок, а константа скорости  $k' = 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ .

Для определения периода полупревращения реакции первого порядка воспользуемся уравнением (97):  $\tau_{1/2} = 0,693/k' = 0,693/10^{-6} = 6,93 \cdot 10^5 \text{ с} = 8 \text{ дней}$ . Для определения концентрации гербицида в водоеме через 100 ч обратимся к интегральному кинетическому уравнению (95). Для удобства расчетов его можно представить в виде  $\lg c = \lg c^0 - 0,4343 \cdot k' \cdot \tau = -4 - 0,4343 \cdot 10^{-6} \cdot 100 \cdot 3600 = -4,156$ ;  $c = 10^{-4,156} = 7 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$ . Через 100 ч концентрация гербицида в водоеме снизилась с  $10^{-4}$  до  $7 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$ , то есть в 1,4 раза. Как период полупревращения, так и интенсивность снижения концентрации гербицида в водоеме за счет процесса самоочищения свидетельствуют о том, что данное вещество достаточно устойчиво к разложению.

**Пример 7.** Для удаления сероводорода из промышленных сточных вод предложена реакция его окисления  $2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = 2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$ . Реакция подчиняется уравнению второго порядка. Концентрации  $\text{H}_2\text{S}(c_1)$  и  $\text{O}_2(c_2)$  равны  $10^{-4} \text{ моль/л}$ , а константа скорости реакции составляет  $10^{-4} \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}$ . Определите скорость реакции в начальный момент времени и период полупревращения сероводорода.

Запишем кинетическое уравнение реакции  $r = kc_1c_2 = kc^2 = 10^{-4}(10^{-4})^2 = 10^{-12} \text{ моль/(л} \cdot \text{с)}$ . Для реакции второго порядка период полупревращения, согласно уравнению (98) составляет  $\tau_{1/2} = 1/(k' \cdot c^0) = 1/(10^{-4} \cdot 10^{-4}) = 10^8 \text{ с}$ . В обычных условиях реакция протекает медленно, для ее ускорения следует увеличить температуру.

Приведенные выше примеры решения задач свидетельствуют о том, что химическая кинетика имеет большое значение для практики процессов очистки воды. Химическая кинетика позволяет оценить не только время, необходимое для протекания химической реакции, но и сократить его за счет воздействия различных факторов, влияющих на скорость реакции.



---

---

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

**В** результате деятельности человека в окружающую природную среду попадает большое число вредных веществ. Значительная часть вредных веществ сбрасывается в водоемы с неочищенными или недостаточно очищенными сточными водами промышленных, коммунальных и сельскохозяйственных предприятий.

В последнее время наблюдается тенденция внедрения в практику водоочистки физико-химических методов. Основное преимущество методов заключается в их способности быстро реагировать на изменение состава загрязнений обрабатываемой воды. Некоторые из методов позволяют извлекать из сточных вод ценные компоненты.

При написании учебного пособия авторы ориентировались на современные достижения в области теоретической и прикладной физики, общей химии, физической и коллоидной химии.

Представленный в учебном пособии материал рассмотрен с позиций Уральской школы физико-химиков, в основании которой стоят профессора С. Г. Мокрушин, С. А. Вознесенский, В. В. Пушкарев и Г. А. Китаев.

Авторы надеются, что пособие поможет будущим специалистам в области экологии и рационального природопользования грамотно подойти к выбору методов и средств очистки природных и сточных вод.

---

---

# СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеевский Н. И. Гидрофизика : учеб. для студ. вузов / Н. И. Алексеевский. — М. : Академия, 2006. — 176 с.
2. Ахметов Н. С. Общая и неорганическая химия : учеб. для студентов хим.-технол. специальностей вузов / Н. С. Ахметов. — 7-е изд., стер. — М. : Высшая школа, 2009. — 743 с.
3. Василенко Л. В. Методы очистки промышленных сточных вод : учеб. пособие / Л. В. Василенко, А. Ф. Никифоров, Т. В. Лобухина. — Екатеринбург : Урал. гос. лесотехн. университет, 2009. — 174 с.
4. Кудрявцев А. А. Составление химических уравнений : учеб. пособие для высш. техн. учеб. заведений / А. С. Кудрявцев. — 6-е изд., перераб. и доп. — М. : Высшая школа, 1991. — 320 с.
5. Краткий справочник физико-химических величин / сост. Н. М. Барон [и др.] ; под ред. А. А. Равделя, Л. М. Пономаревой. — 2-е изд. — М. : АРИС, 2010. 240 с.
6. Кругляков П. М. Физическая и коллоидная химия : учеб. пособие / П. М. Кругляков, Т. Н. Хаскова. — 3-е изд. испр. — М. : Высшая школа. 2010. — 319 с.
7. Липунов И. Н. Химия окружающей среды: курс лекций / И. Н. Липунов, А. Ф. Никифоров. — Екатеринбург : УГЛТУ, 2006. — 319 с.
8. Никифоров А. Ф. Теоретические основы сорбционных процессов очистки воды : учеб. пособие / А. Ф. Никифоров, А. С. Кутергин, А. В. Воронина. — 2-е изд. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2014. — 100 с.

9. Теоретические основы физико-химических процессов очистки : учеб. пособие / А. Ф. Никифоров, И. Г. Первова, И. Н. Липунов, Л. В. Василенко. — Екатеринбург : УГЛТУ, 2008. — 170 с.
10. Мейтис Л. Введение в курс химического равновесия и кинетики / Л. Мейтис ; пер. с англ. Е. Н. Дороховой, Г. В. Прохоровой. — М. : Мир, 1984. — 484 с.
11. Методы физико-химического анализа в экологии : учеб. пособие / сост. И. Н. Липунов, Л. В. Василенко, А. Ф. Никифоров, М. В. Винокуров. — Екатеринбург : УГЛТА, 1998. — 204 с
12. Москвин Л. Н. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии : учебник / Л. Н. Москвин, О. В. Родинков. — Долгопрудный : Интеллект, 2011. — 352 с.
13. Общая и неорганическая химия : учебное пособие для студентов вузов / В. В. Денисов [и др.] ; под общ. ред. В. В. Денисова, В. М. Таланова. — Ростов-на-Дону : Феникс, 2013. — 573 с.
14. Общая и неорганическая химия. Лабораторный практикум : учеб. пособие для бакалавров и специалистов / С. С. Бабкина, И. В. Росин, Л. Д. Томина [и др.]. — М. : Юрайт, 2012. — 481 с.
15. Охрана водных ресурсов : учеб. пособие / сост. А. Ф. Никифоров, Ю. В. Аникин, В. Н. Рычков, А. Л. Смирнов. — Екатеринбург : ГОУ ВПО УГТУ—УПИ. 2005. — 60 с.
16. Полинг А. Общая химия / А. Полинг ; пер. с англ., под ред. М. Х. Карапетьянца. — М. : Мир, 1974. — 846 с.
17. Рэмсен Э. Н. Начала современной химии [Текст] : справ. изд. / Э. Н. Рэмсен ; пер. с англ., под ред. В. И. Барановского. — Л. : Химия, 1989. — 784 с.
18. Свиридов В. В. Основы микрофлотации : учеб. пособие : в 2 ч. Ч. 1 / В. В. Свиридов, А. В. Свиридов, А. Ф. Никифоров. — М. : Теплотехник. 2013. — 376 с.
19. Свиридов В. В. Основы микрофлотации : учеб. пособие : в 2 ч. Ч. 2 / В. В. Свиридов, А. В. Свиридов, А. Ф. Никифоров. — М. : Теплотехник. 2013. — 232 с.
20. Стромберг А. Г. Физическая химия : учеб. для студентов вузов / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко ; под ред. А. Г. Стромберга. — 7-е изд., стер. — М. : Высшая школа, 2009. — 527 с.
21. Теоретические основы общей химии : учеб. для вузов / А. И. Горбунов, А. А. Гуров, Г. Г. Филиппов, В. Н. Шаповал. — 2-е изд., стер. — М. : Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2003. — 720 с.

22. Физикохимия воды и водных растворов [Текст] : учеб. пособие / А. Ф. Никифоров, Е. В. Мигалатий, В. И. Аксенов, Ю. В. Аникин, Б. С. Браяловский. — Екатеринбург : ГОУ ВПО УГТУ–УПИ, 2003. — 92 с.
23. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии : учебник / Д. А. Фридрихсберг. — 4-е изд., испр. и доп. — СПб. ; М. ; Краснодар ; Лань, 2010. — 416 с.
24. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы : учеб. для вузов / Ю. Г. Фролов. — М. : Альянс, 2004. — 452 с.
25. Хомченко, И. Г. Общая химия : учеб. / И. Г. Хомченко. — М. : Новая Волна : ОНИКС, 2000. — 464 с.

# ПРИЛОЖЕНИЯ

## Приложение 1

### Растворимость солей и оснований в воде

Анион	Катион																	
	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Sn <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Bi <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>
Cl <sup>−</sup>	P	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	P	P	P	M	−	P	P
Br <sup>−</sup>	P	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	M	P	P	M	−	P	P
I <sup>−</sup>	P	P	P	P	−	H	P	P	H	P	P	H	P	P	H	−	−	P
NO <sub>3</sub> <sup>−</sup>	P	P	P	P	P	P	P	P	−	P	P	P	P	−	P	P	P	P
CH <sub>3</sub> COO <sup>−</sup>	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	−	P	−	−	P
S <sup>2−</sup>	P	P	P	P	H	H	−	P	H	P	H	H	−	H	H	H	H	H
SO <sub>3</sub> <sup>2−</sup>	P	P	P	P	H	H	H	H	H	H	H	H	−	−	H	H	−	H
SO <sub>4</sub> <sup>2−</sup>	P	P	P	P	P	M	M	M	P	H	P	−	P	P	H	−	P	P
CO <sub>3</sub> <sup>2−</sup>	P	P	P	P	−	H	H	H	H	H	H	−	−	−	H	H	−	H
SiO <sub>3</sub> <sup>2−</sup>	P	P	P	−	−	−	H	H	H	H	H	−	H	−	H	−	H	H
CrO <sub>4</sub> <sup>2−</sup>	P	P	P	P	H	H	P	M	H	H	H	H	−	−	H	H	−	−
PO <sub>4</sub> <sup>3−</sup>	H	P	P	P	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
OH <sup>−</sup>	P	P	P	P	H	−	H	M	H	P	H	−	H	H	H	H	H	H

Примечание. P — растворимое вещество, M — малорастворимое, H — практически нерастворимое; прочерк — вещество не существует или разлагается водой.

## Приложение 2

### Произведения растворимости некоторых солей в водных растворах при 298 К

Соль	Произведение растворимости	Соль	Произведение растворимости
AgBr	$5,2 \cdot 10^{-13} \text{ M}^2$	CuBr	$5,2 \cdot 10^{-9} \text{ M}^2$
Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$8,1 \cdot 10^{-12} \text{ M}^3$	CuCN	$3,2 \cdot 10^{-20} \text{ M}^2$
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10} \text{ M}^2$	CuC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$2,3 \cdot 10^{-8} \text{ M}^2$

Соль	Произведение растворимости	Соль	Произведение растворимости
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17} \text{ M}^2$	CuCl	$1,2 \cdot 10^{-6} \text{ M}^2$
Ag <sub>2</sub> S	$6 \cdot 10^{-50} \text{ M}^3$	CuI	$1,1 \cdot 10^{-12} \text{ M}^2$
Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$1,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}^3$	Cu (IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$7,4 \cdot 10^{-8} \text{ M}^3$
Al (OH) <sub>3</sub>	$2 \cdot 10^{-32} \text{ M}^4$	CuSCN	$4,8 \cdot 10^{-15} \text{ M}^2$
Ba (BrO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$3,2 \cdot 10^{-6} \text{ M}^3$	Fe (OH) <sub>3</sub>	$4 \cdot 10^{-38} \text{ M}^4$
BaCO <sub>3</sub>	$5,1 \cdot 10^{-9} \text{ M}^2$	Hg <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	$5,8 \cdot 10^{-23} \text{ M}^3$
BaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$2,3 \cdot 10^{-8} \text{ M}^2$	Hg <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$8,9 \cdot 10^{-17} \text{ M}^2$
BaCrO <sub>4</sub>	$1,2 \cdot 10^{-10} \text{ M}^2$	Hg <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$2 \cdot 10^{-13} \text{ M}^2$
Ba (IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$1,5 \cdot 10^{-9} \text{ M}^3$	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	$1,3 \cdot 10^{-18} \text{ M}^3$
BaSO <sub>4</sub>	$1,3 \cdot 10^{-10} \text{ M}^2$	Hg <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	$4,5 \cdot 10^{-29} \text{ M}^3$
CaCO <sub>3</sub>	$4,8 \cdot 10^{-9} \text{ M}^2$	Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$7,4 \cdot 10^{-7} \text{ M}^2$
CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$4 \cdot 10^{-9} \text{ M}^2$	KBrO <sub>3</sub>	$5,7 \cdot 10^{-2} \text{ M}^2$
Ca (IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$7,1 \cdot 10^{-7} \text{ M}^3$	KClO <sub>4</sub>	$1,1 \cdot 10^{-2} \text{ M}^2$
Ca (OH) <sub>2</sub>	$1 \cdot 10^{-7} \text{ M}^3$	KIO <sub>3</sub>	$5,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}^2$
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	$2,0 \cdot 10^{-29} \text{ M}^5$	MgCO <sub>3</sub>	$1 \cdot 10^{-5} \text{ M}^2$
CaSO <sub>4</sub>	$3 \cdot 10^{-6} \text{ M}^2$	MgC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$1 \cdot 10^{-8} \text{ M}^2$
CdC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$9 \cdot 10^{-8} \text{ M}^2$	Mg (OH) <sub>2</sub>	$1,8 \cdot 10^{-11} \text{ M}^3$
CdS	$2 \cdot 10^{-28} \text{ M}^2$	NiCO <sub>3</sub>	$6,6 \cdot 10^{-9} \text{ M}^2$
Ce (IO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	$3,2 \cdot 10^{-10} \text{ M}^4$	PbBr <sub>2</sub>	$3,9 \cdot 10^{-5} \text{ M}^3$
PbI <sub>2</sub>	$7,1 \cdot 10^{-9} \text{ M}^3$	PbC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$4,8 \cdot 10^{-10} \text{ M}^2$
Pb (IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$3,2 \cdot 10^{-13} \text{ M}^3$	PbCl <sub>2</sub>	$1,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}^3$
Pb <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$7,9 \cdot 10^{-43} \text{ M}^5$	PbCrO <sub>4</sub>	$1,8 \cdot 10^{-14} \text{ M}^2$
PbS	$1 \cdot 10^{-28} \text{ M}^2$	PbF <sub>2</sub>	$2,7 \cdot 10^{-8} \text{ M}^3$
RbClO <sub>4</sub>	$2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}^2$	SrSO <sub>4</sub>	$3,2 \cdot 10^{-7} \text{ M}^2$
SrCO <sub>3</sub>	$1,1 \cdot 10^{-10} \text{ M}^2$	TlBr	$3,4 \cdot 10^{-6} \text{ M}^2$
SrC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$1,6 \cdot 10^{-7} \text{ M}^2$	TlCl	$1,7 \cdot 10^{-4} \text{ M}^2$
SrCrO <sub>4</sub>	$3,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}^2$	TlIO <sub>3</sub>	$3,1 \cdot 10^{-6} \text{ M}^2$
SrF <sub>2</sub>	$2,5 \cdot 10^{-9} \text{ M}^3$	ZnCO <sub>3</sub>	$1,4 \cdot 10^{-11} \text{ M}^2$
CoC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$6 \cdot 10^{-8} \text{ M}^2$	ZnC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$2,8 \cdot 10^{-8} \text{ M}^2$

*Примечание.* Символ М означает моль/дм<sup>3</sup>; произведение растворимости бромида серебра равно  $5,2 \cdot 10^{-13} \text{ M}^2 = 5,2 \cdot 10^{-13} (\text{моль/дм}^3)^2 = 5,2 \cdot 10^{-13} \text{ моль}^2/\text{дм}^6$  и т. д.

## Приложение 3

Стандартные электродные потенциалы при 298 К

Полуреакция	$E^0$ , В
$F_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2HF$	3,06
$MnO_2^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow MnO_{2(s)} + 2H_2O$	1,70
$Ce(IV) + e^- \rightarrow Ce^{3+}$ (в 1 м $HClO_4$ )	1,70*
$Ce(IV) + e^- \rightarrow Ce^{3+}$ (в 1 м $HNO_3$ )	1,61*
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	1,51
$PbO_{2(TB)} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Pb^{2+} + 2H_2O$	1,46
$Ce(IV) + e^- \rightarrow Ce^{3+}$ (в 1 м $H_2SO_4$ )	1,44*
$Cl_{2(I)} + e^- \rightarrow Cl^-$	1,36
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,33
$Ce(IV) + e^- \rightarrow Ce^{3+}$ (в 1 м $HCl$ )	1,28*
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	1,23
$MnO_{2(TB)} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$	1,21
$Br_{2(ж)} + 2e^- \rightarrow Br^-$	1,07
$HNO_2 + H^+ + e^- \rightarrow NO + H_2O$	1,00
$2Hg^{2+} + 2e^- \rightarrow Hg_2^{2-}$	0,905
$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	0,800
$Hg_2^{2+} + 2e^- \rightarrow 2Hg$	0,789
$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	0,771
$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$	0,682
$I_{2(TB)} + 2e^- \rightarrow 2I^-$	0,535
$Cu^+ + e^- \rightarrow Cu$	0,521
$H_2SO_3 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow S + 3H_2O$	0,45
$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	0,337
$Cu^{2+} + e^- \rightarrow Cu^+$	0,153
$Sn^{4+} + 2e^- \rightarrow Sn^{2+}$	0,15
$S_{(TB)} + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2S$	0,141
$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	0,000
$Fe^{3+} + 3e^- \rightarrow Fe$	-0,020
$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb$	-0,126
$Sn^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn$	-0,136
$Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni$	-0,250
$Co^{2+} + 2e^- \rightarrow Co$	-0,280
$Cd^{2+} + 2e^- \rightarrow Cd$	-0,403

Полуреакция	$E^0$ , В
$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Fe}$	-0,440
$\text{S} + 2e^- \rightarrow \text{S}^{2-}$	-0,480
$\text{Cr}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Cr}$	-0,740

\* Это более точные формальные потенциалы, то есть стандартные электро-  
дные потенциалы в определенных условиях. Они позволяют учесть нео-  
пределенности в количестве образующихся в растворе комплексов.

## Приложение 4

### Стандартные энтальпии образования, энтропии и свободные энергии образования некоторых веществ при 298 К

Вещество	$\Delta H^0$ , кДж/моль	$S^0$ , Дж/(К·моль)	$\Delta G^0$ , кДж/моль
Ag (тв)	0,00	42,72	0,00
$\text{Ag}^+$ (водн)	105,90	73,93	77,11
AgBr (тв)	-99,50	107,11	-93,68
AgCl (тв)	127,03	96,11	-109,70
AgI (тв)	-62,38	114,22	-66,32
Ag <sub>2</sub> O (тв)	-30,59	121,71	-10,84
Al (тв)	0,00	28,33	0,00
$\text{Al}^{3+}$ (водн)	-524,7	-313,4	-481,2
$\text{Ba}^{2+}$ (водн)	-538,36	13	-561,7
BaCl <sub>2</sub> (водн)	-873,28	121	-823,0
Ba (ОН) <sub>2</sub> (водн)	-998,22	-8	-875,3
Br <sub>2</sub> (ж)	0,00	152,3	0,00
Br <sup>-</sup> (водн)	-120,92	80,71	-102,80
C (алмаз, тв)	1,88	2,43	2,89
C (графит, тв)	0,00	5,69	0,00
CH <sub>3</sub> Br (г)	-35,6	245,8	-25,9
CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> (г)	-4,2	293,6	-5,9
CHBr <sub>3</sub> (г)	25	331,3	15,9
CBr <sub>4</sub> (г)	50	358,2	36,0
CH <sub>3</sub> Cl (г)	-100,4	296,5	-67
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (г)	-87,9	270,6	-59
CHCl <sub>3</sub> (г)	-100,4	296,5	-67
CCl <sub>4</sub> (г)	-106,7	309,4	-64



Вещество	$\Delta H^0$ , кДж/моль	$S^0$ , Дж/(К·моль)	$\Delta G^0$ , кДж/моль
CH <sub>4</sub> (г)	–74,85	186,19	–50,79
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (г)	226,75	200,82	209,20
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (г)	52,28	219,83	68,12
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (г)	–84,67	229,49	–32,89
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (бензол, г)	82,93	269,20	129,66
CH <sub>3</sub> OH (г)	–201,17	237,6	–161,9
CH <sub>3</sub> OH (ж)	–238,57	126,8	–166,2
CH <sub>3</sub> COOH (ж)	–487,0	159,8	–392,5
CO (г)	–110,52	197,91	–137,27
CO <sub>2</sub> (г)	–393,51	213,64	–394,38
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>–</sup> (водн)	–824,2	51,0	–674,9
Ca <sup>2+</sup> (водн)	–542,96	–55,23	–553,04
CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O (тв)	–1669,8	156,0	–1508,8
Ca (OH) <sub>2</sub> (водн)	–1002,8	–76,2	–867,64
Ca (OH) <sub>2</sub> (тв)	–1002,8	–76,2	–867,64
Cl <sub>2</sub> (г)	0,00	222,97	0,00
Cl <sup>–</sup> (водн)	–167,46	55,10	–131,17
Cu (тв)	0,00	33,30	0,00
Cu <sup>2+</sup> (водн)	–167,46	55,10	–131,17
CuO (тв)	–155,2	43,5	–127,2
Fe <sup>2+</sup> (водн)	–87,9	–113,4	–84,9
Fe <sup>3+</sup> (водн)	–47,7	–293,3	–10,54
H <sub>2</sub> (г)	0,00	130,58	0,00
H <sub>2</sub> O (г)	–241,84	188,74	–228,61
H <sub>2</sub> O (ж)	–285,85	69,96	–237,19
H <sub>2</sub> O (тв)	–291,86	47,96	–
I <sub>2</sub> (г)	62,26	260,58	19,37
I <sub>2</sub> (тв)	0,00	116,73	0,00
Mg (тв)	–601,83	26,78	–569,57
MgO (тв)	–601,83	26,78	–569,57
Mg (OH) <sub>2</sub> (тв)	–924,66	63,14	–833,75
Na <sup>+</sup> (водн)	–239,66	60,25	–261,88
NaBr (водн)	–360,58	141,00	–364,68
NaCl (водн)	–407,11	115,48	–393,04
O <sub>2</sub> (г)	0,00	205,03	0,00
OH <sup>–</sup> (водн)	–229,94	–10,54	–157,30
Pb <sup>2+</sup> (водн)	1,63	24,31	21,3

Вещество	$\Delta H^0$ , кДж/моль	$S^0$ , Дж/(К·моль)	$\Delta G^0$ , кДж/моль
PbCl <sub>2</sub> (водн)	–333,26	131,4	–286,65
PbO (красный, тв)	–219,24	67,8	–189,33
PbO (желтый, тв)	–217,86	69,5	–188,49
S (моноклинная, тв)	0,30	32,55	0,10
S (ромбическая, тв)	0,00	31,88	0,00
SO <sub>2</sub> (г)	–296,90	248,53	–300,37
SO <sub>3</sub> (г)	–395,18	256,23	–370,37
Tl <sup>+</sup> (водн)	5,77	127,2	– 32,45
TlBr (тв)	–172,4	111,3	–166,1
TlCl (тв)	–204,97	108,4	–184,9
TlI (тв)	–50,2	236,4	–83,3
Zn (тв)	0,00	41,63	0,00
Zn <sup>2+</sup> (водн)	–152,42	–106,48	–147,21

# СОДЕРЖАНИЕ

Введение .....	3
<b>1. Физикохимия воды .....</b>	<b>5</b>
1.1. Общие сведения о воде .....	5
1.1.1. Фазовое равновесие .....	5
1.1.2. Состав и строение .....	12
1.2. Физические свойства воды.....	21
1.2.1. Теплоемкость .....	21
1.2.2. Плотность.....	23
1.2.3. Поверхностное натяжение .....	25
1.2.4. Адгезия и смачивание .....	28
1.2.5. Кипение и замерзание .....	33
1.2.6. Вязкость .....	36
1.2.7. Акустические свойства .....	37
1.3. Химические свойства воды.....	38
1.3.1. Электролитическая диссоциация.....	38
1.3.2. Кислотно-основные свойства .....	42
<b>2. Физикохимия водных растворов .....</b>	<b>44</b>
2.1. Молекулярно-кинетические свойства.....	44
2.1.1. Броуновское движение .....	44
2.1.2. Диффузия .....	45
2.1.3. Осмотическое давление .....	47
2.2. Истинные растворы .....	52
2.2.1. Химическое равновесие.....	52
2.2.3. Окислительно-восстановительные свойства.....	69
2.3. Коллоидные растворы .....	80
2.3.1. Седиментационная устойчивость .....	80
2.3.2. Электролитная коагуляция.....	98
2.3.3. Коллоидные поверхностно-активные вещества .....	104

<b>3. Физикохимия реакций в водных растворах.....</b>	<b>115</b>
3.1. Термодинамика реакций.....	115
3.1.1. Энергетические аспекты реакций.....	115
3.1.2. Энтальпийный и энтропийный факторы реакций...	119
3.1.3. Критерий самопроизвольного протекания реакций ...	124
3.2. Кинетика реакций.....	133
3.2.1. Предмет химической кинетики.....	133
3.2.2. Скорость химических реакций.....	135
3.2.3. Применение кинетических уравнений.....	148
 Заключение.....	 152
 Список рекомендуемой литературы.....	 153
 Приложения.....	 156
Приложение 1.....	156
Приложение 2.....	156
Приложение 3.....	158
Приложение 4.....	159

*Учебное издание*

**Никифоров** Александр Федорович  
**Кутергин** Андрей Сергеевич  
**Липунов** Игорь Николаевич  
**Первова** Инна Геннадьевна  
**Семенищев** Владимир Сергеевич

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ  
ПРОЦЕССОВ ОЧИСТКИ ВОДЫ**

Редактор О. С. Смирнова  
Верстка О. П. Игнатьевой

Подписано в печать 14.01.2016. Формат 70×100/16.  
Бумага писчая. Плоская печать. Гарнитура Newton.  
Уч.-изд. л. 8,9. Усл. печ. л. 13,2. Тираж 50 экз.  
Заказ 4

Издательство Уральского университета  
Редакционно-издательский отдел ИПЦ УрФУ  
620049, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 5  
Тел.: 8 (343) 375-48-25, 375-46-85, 374-19-41  
E-mail: rio@urfu.ru

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ  
620075, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4  
Тел.: 8 (343) 350-56-64, 350-90-13  
Факс: 8 (343) 358-93-06  
E-mail: press-urfu@mail.ru

